

THÈSES

présentées

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE NANCY

pour obtenir

LE TITRE DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE NANCY

(Mention Sciences - Physiques)

par

Lucien RIMLINGER

Licencié ès-Sciences Physiques

1^{re} THÈSE — Contribution à l'étude des transformations des alliages fer-aluminium contenant moins de 40 atomes % d'aluminium.

2^{me} THÈSE — Propositions données par la Faculté
Principes et applications de la fluorescence des rayons X.

Soutenues le 2 Avril 1965 devant la Commission d'Examen.

Monsieur le Doyen AUBRY. *Président.*

MM. BOLFA.
FAIVRE.
KERN.

} *Examineurs.*

SALESSE.
CABANE.

} *Invités.*

THESES

A LA FACULTE DES SCIENCES DE L'UNIVERSITE DE NANCY

UNIVERSITE DE NANCY

UNIVERSITÄT SÄNDLINGEN

Digitized by the Internet Archive
in 2026



THÈSES

présentées

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE NANCY

pour obtenir

LE TITRE DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE NANCY

(Mention Sciences - Physiques)

par

Lucien RIMLINGER

Licencié ès-Sciences Physiques

1^{re} THÈSE — Contribution à l'étude des transformations des alliages fer-aluminium contenant moins de 40 atomes % d'aluminium.

2^{me} THÈSE — Propositions données par la Faculté
Principes et applications de la fluorescence des rayons X.

Soutenues le 2 Avril 1965 devant la Commission d'Examen.

Monsieur le Doyen AUBRY. *Président.*

MM. BOLFA.
FAIVRE.
KERN

} *Examineurs.*

SALESSE
CABANE

} *Invités.*

UNIVERSITE de NANCY - FACULTE des SCIENCES

Doyen : M. AUBRY

Assesseur : M. GAY

Doyens honoraires : MM. CORNUBERT, DELSARTE, URION, ROUBAULT

Professeurs honoraires : MM. CROZE, RAYBAUD, LAFFITTE, LERAY JOLY, LAPORTE, EICHHORN, CAPELLE, GODEMENT, DUBREIL, L. SCHWARTZ, DIEUDONNE, de MALLEMANN, LONGCHAMBON, LETORT, DODE, GAUTHIER, GOUDET, OLMER, CORNUBERT, CHAPELLE, GUERIN, CHEVALLIER, WAHL.

Maitres de conférences honoraires : LIENHART, PIERRET.

PROFESSEURS

MM.

URION	Chimie biologique	MANGENOT	Phytopathologie
DELSARTE	Analyse supérieure	MALAPRADE	Chimie
ROUBAULT	Géologie	HADNI	Physique
VEILLET	Biologie animale	BONVALET	Mécanique physique
BARRIOL	Chimie théorique	KERN	Minéralogie
BIZETTE	Physique	BASTICK	Chimie
GUILLIEN	Electronique	DUCHAUFOR	Pédologie
GIBERT	Chimie physique	NEEL	Chimie ind. org.
LEGRAS	Mécanique rationnelle	GARNIER	Agronomie
BOLFA	Minéralogie	WEPPE	Minéral. appliquée
NICLAUSE	Chimie	BERNARD	Géologie appliquée
FAIVRE	Physique Appliquée	CHAMPIER	Physique
AUBRY	Chimie minérale	REGNIER	Physico-chimie
DUVAL	Chimie	GAY	Chimie biologique
COPPENS	Radiogéologie	WERNER	Botanique
FRUHLING	Physique	CONDE	Zoologie
SUHNER	Physique expérimentale	STEPHAN	Zoologie
HILLY	Géologie	EYMARD	Cal. Dif. et Int.
LE GOFF	Génie chimique	LEVISALLES	Chimie organique
CHAPON	Chimie biologique	CAPELLE	Mécanique rationnelle
HEROLD	Chimie industrielle	N.	Botanique
SCHWARTZ	Exploitation minière	N.	Physique
GAYET	Physiologie	N.	M.M.P.

MAITRES de CONFERENCE et PROFESSEURS SANS CHAIRE

MM.

GOSSE	Mécanique physique	MARI	Chimie ISIN
ROCCI	Géologie	LAFON	Physique ISIN
VUILLAUME	Psychophysiologie	FELDEN	Phys. Théor. Nucl.
Mme BASTICK	Chimie MPC Epinal	FLECHON	M.P.C.
GUDEFIN	Physique	VIGNES	Physique (Mines)
HORN	Physique	Mle HUET	Math. (S.P.C.N.)
FRENTZ	Biologie animale	DEVIOT	Physique du solide
Mme HERVE	Math. (Propédeutique)	BLAZY	Minéral. Appl.(Géol.
AUROUZE	Géologie	BALESDENT	Thermo.chim.appl.
		JANOT	Phys. M.P.C. Epinal

Secrétaire Principal : C. CARON

DISTRIBUTION A L'ÉCHELLE DES FAIVRE
DES ALLIAGES FER-ALUMINIUM CONTenant MOINS DE
10 PERCENT D'AL

A mes Parents

A ma Femme

Témoignage de reconnaissance
et d'affection.

A mon Maître

Monsieur le Professeur René FAIVRE
Professeur à la Faculté des Sciences,
Directeur du Laboratoire de Physique
de l'Etat Métallique,
Directeur Scientifique de l'Ecole Na-
tionale Supérieure de la Métallurgie
et de l'Industrie des Mines de Nancy.

Hommage respectueux.

CONTRIBUTION A L' ETUDE DES TRANSFORMATIONS
DES ALLIAGES FER-ALUMINIUM CONTENANT MOINS DE
40 atomes Al%

INTRODUCTION

Les premiers travaux relatifs au diagramme binaire fer-aluminium remontent à une trentaine d'années. A.J. Bradley et A.H. Jay (1) ont établi, par identification des phases et mesure des paramètres cristallins, l'existence des structures ordonnées FeAl et Fe_3Al dans le domaine des alliages contenant moins de 35 % d'aluminium en poids. La figure 1 (a) représente le diagramme d'équilibre tracé par ces auteurs.

L'intérêt porté aux alliages fer-aluminium n'a cessé de croître depuis ces dernières années surtout à cause de leurs propriétés remarquables de résistance à la corrosion. Ces propriétés, et la faible section efficace d'absorption des neutrons lents qui caractérise l'aluminium, font penser qu'ils pourraient être utilisés comme gaine de combustibles dans les réacteurs nucléaires.

De nombreuses études sur les propriétés physiques et mécaniques ont été effectuées et leurs auteurs ont souvent recherché l'influence de la formation des structures ordonnées sur certaines anomalies rencontrées dans leurs essais. Il faut signaler en particulier les travaux sur les propriétés magnétiques et électriques (2 - 6) et sur les propriétés mécaniques de ces alliages (7 - 11). Certains chercheurs se sont plus spécialement attachés aux transformations ordre-désordre au voisinage de la composition remarquable Fe_3Al . En 1957, A. Taylor et R.M. Jones (12) reprirent l'étude du système fer-aluminium avec des produits de haute pureté. Leur diagramme (figure 1b) fait apparaître, au contraire de celui de Bradley et Jay, des zones de mélanges $\text{Fe}_{13}\text{Al}_3 + \text{Fe}_3\text{Al}$, $\text{Fe}_3\text{Al} + \text{FeAl}$

Ces résultats ont été obtenus par mesure de paramètres cristallins à l'aide d'une chambre de diffraction des rayons X à haute température.

Ces domaines de mélange de phases sont confirmés par L. Aptekar et Sh. J. Zusman (13) qui ont fait des mesures magnétiques et électriques. Ces auteurs concluent également à l'existence d'un domaine α + FeAl.

D'après Rudman (14) (15), le passage de la structure du type Fe_3Al à la structure du type FeAl serait du second ordre, alors que le passage de la structure désordonnée α à la structure du type Fe_3Al serait du premier ordre (figure 1c).

La portion de diagramme située entre 20 et 30 atomes Al % a été révisée par Mc Queen et Kuczinski (16) qui ont utilisé la méthode dilatométrique. En dessous de 23 atomes Al %, le passage de la structure désordonnée à la structure ordonnée du type Fe_3Al se ferait directement alors qu'au dessus de cette teneur, on passerait obligatoirement par la structure type FeAl (figure 1d).

A. Lawley et R. W. Cahn (17) ont fait des mesures d'intensité des rayons X diffractés et des mesures de paramètres cristallins à haute température et proposé le diagramme d'équilibre de la figure 1e.

De même, F. Lihl et H. Ebel (18) ont établi un diagramme (figure 1d) par mesure des paramètres cristallins dans une chambre à haute température. Il présente un point péritectoïde pour la composition de 25 at. Al % et pour une température voisine de 550°C.

Récemment, G. Lütjering et H. Warlimont (19) ont observé sur des micrographies réalisées par microscopie électronique, la coexistence de phases ordonnée et désordonnée entre 21,6 et 23,9 at. Al % et pour des températures inférieures à 500°C.

Enfin, R.G. Davies (20) a réalisé quelques mesures dilatométriques et conclu à un diagramme dans lequel la phase FeAl enveloppe totalement le domaine de la phase Fe_3Al .

Toutes ces études soulignent une grande complexité des phénomènes dans ce domaine de composition et révèlent souvent d'importantes divergences entre elles. On peut en particulier se demander si les différentes transformations que subissent ces alliages sont du premier ou du second ordre.

Nous avons pensé que la mesure des intensités de réflexion sélective des rayons X permettrait de faire cette discrimination. Nous nous sommes particulièrement attaché à tracer les courbes isothermes de variation de l'intensité diffractée (ou du degré d'ordre) en fonction de la composition de l'alliage. Les discontinuités observées de l'une ou de l'autre de ces grandeurs s'interprètent parfaitement si l'on admet que les transformations sont du premier ordre.

Ce travail a été effectué au Laboratoire de Physique de l'Etat Métallique de la Faculté des Sciences et de l'Ecole Nationale Supérieure de la Métallurgie et de l'Industrie des Mines de Nancy.

Nous prions Monsieur le Professeur René FAIVRE de bien vouloir accepter l'expression de notre profonde reconnaissance pour la direction qu'il a donnée à nos travaux et la bienveillante attention qu'il n'a cessé de nous prodiguer.

Nous adressons nos plus vifs remerciements à Messieurs les Professeurs AUBRY, BOLFA et KERN qui ont bien voulu accepter de faire partie de notre jury d'examen.

Nous exprimons toute notre reconnaissance et notre gratitude à Monsieur SALESSE, Chef du Département de Métallurgie et à Monsieur CABANE, Chef du service de Recherches de Métallurgie physique et chimique, du Commissariat à l'Energie Atomique, pour l'intérêt constant qu'ils ont porté à notre travail.

Nous tenons également à remercier vivement Monsieur Antoine PLANELLI, Maître de Recherches au Centre National de la Recherche Scientifique, avec lequel nous avons toujours travaillé en étroite collaboration, ainsi que tous nos camarades et techniciens du laboratoire.

CHAPITRE I

Méthodes expérimentalesA - Elaboration des alliages

Les alliages ont été élaborés à partir de fer électrolytique à 99,94 % et d'aluminium à 99,9928 % et dont les teneurs en impuretés sont portées dans le tableau 1.

Tableau 1

Element	Fer	Aluminium
C	20	
O ₂	300	
Cu	50	52
Mn	100	
Mg	50	
Si		5
Zn,Al,Cr	10	
divers	70	
Fe		15

Teneurs en impuretés, en parties par million, du fer et de l'aluminium.

Un premier groupe de fusions a été fait par induction au four Balzers de 30 kilowatts et sous une pression partielle d'argon. Nous avons utilisé soit des creusets d'alumine agglomérée avec un ciment d'aluminate de calcium, soit des creusets d'alumine frittée R R de très haute pureté. Le métal en fusion est brassé énergiquement pendant quelques minutes puis coulé dans une lingotière en cuivre.

Un deuxième groupe d'alliages a été obtenu dans un four à arc à l'aide d'une électrode en tungstène ; la sole en cuivre ainsi que les parois du four sont refroidies par de l'eau. Les fusions se font également en présence d'argon, et d'un getter constitué d'un fil de titane chauffé au rouge devant éliminer les traces d'oxygène, d'azote et de carbone. Pour être sûr de l'homogénéité de nos alliages, nous les chauffons pendant 48 heures à 1000°C. Ces alliages sont ensuite trempés à l'eau.

Les lingots sont sectionnés en trois morceaux et nous utilisons uniquement la partie centrale pour le dosage des éléments et les mesures expérimentales.

B - Analyse chimique

La composition chimique des alliages a été déterminée par le dosage de l'aluminium. Nous avons utilisé la complexométrie à l'aide d'une solution du sel disodique de l'acide éthylène diamine tétracétique (complexon III). Ce réactif, ajouté en excès, est titré par une solution de chlorure de zinc.

1) - Elimination du fer

La majorité du fer est éliminée sous forme d'hydroxyde par précipitation avec une solution de soude à 40 % non carbonatée ; ce précipité est lavé et redissous plusieurs fois. Le fer restant en solution est précipité par le cupferron et extrait par le chloroforme en milieu acide (ClH 2N). Plusieurs opérations sont nécessaires pour l'extraction complète des cupferronates de fer.

2) - Titrage

Le complexe stable EDTA-Al est formé à l'ébullition et dans un milieu bien tamponné (pH = 4,55). Le titrage se fait en présence d'éthanol pour éviter la précipitation de l'indicateur,

la dithizone insoluble dans l'eau. Après que tout le complexon libre se soit combiné au zinc, les ions Zn^{++} donnent, avec la dithizone, le dithizonate de zinc rouge.

3) - Résultats

Les résultats de ces dosages sont donnés dans le tableau 2 à $\pm 0,1$ près. Une très faible dispersion est observée sur un même dosage ; les valeurs obtenues, par exemple pour les alliages F_7 et F_{17} , sont les suivantes :

F_7 : 23,6 - 23,7 - 23,8 - 23,8 - 23,8 et 23,9 %

F_{17} : 30,9 - 31,0 - 31,0 %

Alliages		atomes Al %	Alliages		Atomes Al %
F_9	A	19,8	F_6	B	27,8
F_{18}	A	20,5	F_3	B	28,6
F_{14}	A	22,0	F_{11}	A	29,4
F_1	B	23,1	F_5	B	30,4
F_7	B	23,8	F_{17}	A	31,0
F_{13}	A	24,7	F_{10}	A	32,8
F_{19}	A	25,6	F_8	B	34,7
F_{20}	A	26,0	F_{15}	A	37,0
F_4	B	26,7	F_{16}	A	38,8
F_{12}	A	27,6			

Tableau 2

Teneurs en aluminium des alliages

A - Elaborés dans un four à arc

B - Elaborés dans un four Balzers

A titre de vérification, nous avons dosé également le fer par le bichromate de potassium. Tout le fer est réduit à l'état bivalent par le chlorure stanneux. L'excès de chlorure stanneux est oxydé par le chlorure mercurique et le fer est alors titré par le bichromate de potassium en milieu sulfo-phosphorique. L'indicateur utilisé est le diphénylamine sulfonate de sodium. L'aluminium est donc obtenu par différence.

Les résultats concernant un même dosage étaient légèrement plus dispersés que dans le cas précédent, comme le montrent les valeurs du dosage de l'alliage F₅ : 30,2 - 30,5 - 30,6 et 30,8.

C - Mise en poudre - Recristallisation

Les traitements d'homogénéisation donnent des microstructures géantes. Nous avons dû, pour les éliminer, faire des poudres dont les particules sont beaucoup plus fines que le grain initial de l'alliage.

Les alliages sont réduits en poudre par une technique de meulage en milieu liquide. Un levier muni d'un contrepoids appuie l'échantillon contre une meule immergée dans un bain d'alcool. La poudre est récupérée puis séparée des déchets de meule par trois triages magnétiques successifs. Ce procédé peut être pratiqué jusqu'à des teneurs relativement élevées en aluminium. Néanmoins, pour les teneurs 37 et 38,8 at. Al %, nous avons rencontré de grosses difficultés pour nettoyer les poudres. Avant de les soumettre au tamisage, nous les pulvérisons dans un mortier d'agate afin d'augmenter encore la finesse des grains de poudre. Le tamis de maille 250 nous permet de retenir des poudres dont les particules ont des dimensions inférieures ou égales à 40 microns.

Tous ces traitements provoquent un important écrouissage. Le cliché de rayons X de la figure 2a a été effectué sur un alliage à 26,7 at. Al % ainsi écroui. On observe les raies de la solution solide alpha de l'aluminium dans le fer, élargies et floues. Nous chauffons la poudre pendant quelques heures à 600°C dans de petites ampoules en pyrex scellées sous vide pour supprimer l'effet d'écrouissage et amorcer la recristallisation. Le cliché de la figure 2b montre que la préparation ainsi traitée possède des raies de Debye-Scherrer parfaitement continues et fines.

D - Traitements thermiques de revenu

Les poudres ainsi recristallisées sont portées à différentes températures de revenu dans des fours électriques à résistance, munis d'un dispositif de régulation. La stabilité de la température est assurée à $\pm 1^\circ\text{C}$ pour les intervalles de température utilisés. Tous les traitements effectués dans ces fours sont des revenus isothermes à des températures comprises entre 200 et 600°C. La durée du revenu est choisie en fonction de la température et de la composition de l'alliage. En effet, il faut souvent un temps assez long pour qu'un alliage éloigné de la composition stoechiométrique atteigne l'état d'équilibre de basse température. Les durées que nous avons pratiquement utilisées sont de 3, 6, 12 et même 24 jours. Nous avons vérifié que ces durées dépassent très largement le temps nécessaire pour atteindre l'état d'équilibre.

E - Trempe

Chaque traitement de revenu est suivi d'une trempe qui a pour but de ramener et de conserver, à la température ordinaire, les structures de haute température. Les ampoules

contenant la poudre sont scellées sous vide puis placées dans un cylindre de nickel contenant une masselotte (figure 3). L'ensemble est suspendu dans un four vertical et sa chute dans l'eau est accompagnée aussitôt de l'écrasement de l'ampoule par la masselotte ce qui libère les particules de poudre.

Nous avons effectué également des traitements sur des échantillons frittés sous forme de plaquettes de 20 mm de côté et de 1,5 mm d'épaisseur. Les recuits, ainsi que la trempe à l'eau s'effectuent alors dans un four vertical parcouru par un courant d'hydrogène.

F - Identification des structures cristallines

Les clichés photographiques sont obtenus à l'aide d'une chambre multiple de Wolff de 114,5 mm de diamètre qui présente les avantages des chambres de Guinier-Seeman-Bohlin utilisant le montage en S (figure 4). Un cristal de quartz à lame courbe rend le rayonnement du cobalt monochromatique. La focalisation des faisceaux ainsi que la suppression du fond continu nous permet d'observer les très faibles raies de diffraction des structures Fe_3Al et FeAl . Les clichés de la figure 5 montrent les raies de diffraction pour les structures α désordonnée, FeAl et Fe_3Al ordonnées.

A côté des raies de surstructure, nous voyons apparaître les raies d'une phase cubique à faces centrées, de paramètre sensiblement égal à $3,74 \text{ \AA}$. Nous pouvons attribuer ces réflexions soit au nitrure de fer Fe_4N , soit au carbure mixte Fe_3AlC , soit encore à un carbonitrure. Bennett (21) Lawley et Cahn (17) et surtout Taylor et Jones (12) ont déjà signalé la présence de cette phase supplémentaire. Ils opéraient par diffraction des rayons X

sur poudres. Trillat et Tertian (22) qui effectuaient leurs revenus sur des couches minces d'alliages fer-aluminium préparées par évaporation thermique dans le vide, n'ont jamais observé la structure Fe_3Al qui était complètement masquée par le carbure Fe_3AlC .

Nous avons diminué les risques de contamination des alliages en effectuant les fusions sous une pression d'argon de 500 mm de mercure en présence d'un getter et les homogénéisations sous un courant d'hydrogène purifié. Il s'est avéré indispensable de limiter la diffusion des vapeurs d'huile dans l'enceinte des fours.

Les clichés a et a' (figure 6) ont été effectués sur un alliage à 24,5 atomes Al % qui possède, même à l'état écroui, les raies de diffraction les plus intenses de ce carbure double.

Les clichés b et b' (figure 6) correspondent à un alliage à 27,6 atomes Al % pratiquement sans diffraction supplémentaire.

Des dosages de carbone effectués au laboratoire des Fonderies de Pont-à-Mousson^(*) donnaient généralement une teneur de 0,002 % en carbone. La quantité maximum trouvée a été de 0,006 % en carbone. La teneur en azote déterminée dans les laboratoires des Aciéries de Pompey^(*) est voisine de 0,001 %. Ces faibles teneurs en carbone et en azote expliquent mal certaines raies relativement intenses de la phase cubique à faces centrées. Il est très vraisemblable que nous soyons en présence d'une phase épitaxique telle que l'ont signalée Taylor et Jones (12).

(*) Nous tenons à remercier ici les personnes de ces services qui ont fait les analyses chimiques et en particulier Monsieur KISFALUDI.

Le bon pouvoir focalisant de la chambre de de Wolff augmente encore la sensibilité des clichés vis-à-vis de cette phase. Nous avons noté également que cette phase est ~~extrêmement~~ stable et qu'elle n'évolue guère au cours de nos traitements thermiques.

G - Mesure expérimentale des intensités diffractées

1 - Principe du diffractomètre à compteur

Les mesures d'intensité sont effectuées à l'aide du goniomètre de Berthold à compteur semi proportionnel. On enregistre une réflexion chaque fois que la relation de Bragg est vérifiée, c'est-à-dire pour :

$$n \lambda = 2d \sin \theta_{hkl}$$

où d est la distance réticulaire des plans $h k l$,

n l'ordre de la réflexion cristalline

θ_{hkl} l'angle des rayons incidents avec les plans $h k l$

et λ la longueur d'onde du rayonnement incident.

Nous utilisons le rayonnement $K\alpha$ du cobalt de longueur d'onde moyenne $\lambda = 1,7902 \text{ \AA}$ qui est isolé au moyen d'un monochromateur à lame de quartz courbe. La figure 7 donne le schéma de principe du montage que nous avons employé. Le support de l'échantillon tourne à une vitesse rigoureusement constante, égale à la moitié de la vitesse de rotation du compteur. La normale au plan de la préparation reste constamment bissectrice de l'angle formé par les rayons incidents et réfléchis. Dans ces conditions, l'absorption des rayons X est indépendante de l'angle de réflexion sélective dès l'instant que la préparation est suffisamment épaisse. L'énergie quantique reçue par le compteur est amplifiée et un galvanomètre enregistreur donne directement les courbes de variation de l'intensité diffusée et de l'intensité diffractée en fonction de

l'angle d'incidence. Un numérateur d'impulsions permet de compter le nombre de photons X reçus par le compteur dans un temps donné.

2 - Conditions expérimentales des mesures d'intensité

Les échantillons sont constitués, soit par des plaquettes de poudre frittée, soit directement par des particules de poudre collées sur une plaquette de verre. Ces préparations ont une épaisseur suffisante pour que tout le faisceau de rayons X soit absorbé. Nous avons observé que la rotation de l'échantillon dans son plan ne provoque pas de variations sensibles de la réponse du compteur.

Comme les fluctuations d'origine quantique dans le temps introduisent une erreur égale à $1/\sqrt{N}$ où N désigne le nombre total d'impulsions comptées, nous explorons les domaines de réflexion sélective à de très faibles vitesses ($1/10$ ou $1/30$ de degrés à la minute) et à l'aide d'un faisceau incident I_0 le plus intense possible.

Le générateur de rayons X est pourvu d'une alimentation stabilisée, ce qui permet de considérer I_0 constante au cours d'une série de mesures.

Le faisceau est diaphragmé par la fente F_1 (figure 7) de manière à ce qu'aux petits angles de réflexion, tout le faisceau tombe bien sur la préparation. Les diffusions parasites sont éliminées par F_2 tandis que F_3 définit le faisceau reçu par le compteur.

Les mesures donnent ainsi directement en valeur relative, les intensités des diverses raies si l'on opère dans les mêmes conditions de vitesse de rotation du compteur et d'ouverture des fentes. Nous obtenons l'intensité

d'une raie de diffraction, représentée par l'aire du pic située au dessus du fond continu en balayant, avec le tube compteur, la zone angulaire encadrant cette raie. On mesure l'énergie propre au fond continu en effectuant des balayages de part et d'autre de la raie dans les mêmes conditions expérimentales et l'on interpole pour obtenir l'énergie de fond continu sous le pic.

Nous avons mesuré, dans ces conditions, les rapports d'intensités I_{111}/I_{400} et I_{200}/I_{400} . (111) et (200) sont les seules raies de surstructure pratiquement utilisables, car (311) et (222) ont des intensités réfléchies beaucoup trop faibles. On utilise la raie fondamentale (400) comme raie de référence. Cette raie a une intensité comparable à celles de (111) et (200) ce qui facilite la mesure précise des rapports I_{111}/I_{400} et I_{200}/I_{400} . Des comptages successifs effectués sur une même raie donnent une erreur inférieure à 4 % ; cette erreur est maximale pour les raies de surstructure de faible intensité qui sont situées à de petits angles de Bragg car la correction de fond continu devient importante.

CHAPITRE II

Calcul des intensités de réflexion
A - Définition du paramètre d'ordre à longue distance

Bradley et Jay (1) ont établi l'existence de deux types de surstructures dérivant de la structure cubique centrée du fer α dans le domaine des alliages fer-aluminium riches en fer. Les surstructures Fe_3Al du type DO_3 et FeAl du type B_2 du Strukturbericht, se manifestent par l'apparition de raies supplémentaires (raies de surstructures) à côté des raies de la solution solide désordonnée α de l'aluminium dans le fer (raies fondamentales). Pour pouvoir comparer ces surstructures, nous choisissons comme maille la maille multiple d'ordre 8 de la maille primitive du fer α . Nous obtenons ses vecteurs élémentaires $\vec{A}, \vec{B}, \vec{C}$ en multipliant par deux chacun des vecteurs élémentaires $\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}$ de la maille primitive. Le réseau est divisé en trois sous réseaux α, β, γ (figure 8). Les noeuds de ces sous réseaux ont pour coordonnées :

$$\begin{array}{ccc}
 \alpha & \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ \frac{1}{2} & \frac{1}{2} & \frac{1}{2} \\ \frac{1}{2} & 0 & 0 \\ 0 & \frac{1}{2} & 0 \\ 0 & 0 & \frac{1}{2} \\ \frac{1}{2} & \frac{1}{2} & 0 \\ 0 & \frac{1}{2} & \frac{1}{2} \\ \frac{1}{2} & 0 & \frac{1}{2} \end{pmatrix} & \beta \quad \begin{pmatrix} \frac{1}{4} & \frac{1}{4} & \frac{1}{4} \\ \frac{3}{4} & \frac{3}{4} & \frac{1}{4} \\ \frac{3}{4} & \frac{1}{4} & \frac{3}{4} \\ \frac{1}{4} & \frac{3}{4} & \frac{3}{4} \end{pmatrix} & \gamma \quad \begin{pmatrix} \frac{3}{4} & \frac{1}{4} & \frac{1}{4} \\ \frac{1}{4} & \frac{3}{4} & \frac{1}{4} \\ \frac{1}{4} & \frac{1}{4} & \frac{3}{4} \\ \frac{3}{4} & \frac{3}{4} & \frac{3}{4} \end{pmatrix}
 \end{array}$$

Pour la structure Fe_3Al idéale, les atomes d'aluminium occupent les sites γ tandis que les atomes de fer occupent les sites α et β .

Pour la structure FeAl idéale, les sites β et γ sont occupés entièrement par les atomes d'aluminium, α étant toujours saturé par les atomes de fer.

Par contre, pour une structure complètement désordonnée les sites α , β et γ sont occupés de façon statistiquement équivalente. Nous appelons x la concentration totale de l'alliage en atomes d'aluminium et $[\alpha]$, $[\beta]$, $[\gamma]$ la concentration des sites α , β , γ en atomes d'aluminium.

$$x = \frac{\text{nombre d'atomes d'Al}}{\text{nombre total d'atomes}}$$

$$[\alpha] \text{ ou } [\beta] \text{ ou } [\gamma] = \frac{\text{nombre d'atomes d'Al}}{\text{nombre total de sites } \alpha \text{ ou } \beta \text{ ou } \gamma}$$

De façon générale, nous définissons l'ordre cristallographique par le paramètre S de Bragg et Williams qui varie de 0 pour un désordre complet à 1 pour un ordre complet. Si nous considérons que dans la structure Fe_3Al , nous avons des atomes de fer en position α et en position β , des atomes d'aluminium en position γ , nous pouvons décrire cet alliage fer-aluminium comme un alliage ternaire. Wojciechowski (23) a écrit une équation fondamentale donnant le nombre de paramètres indépendants d'un alliage à m composés. Si tous les sites des sous réseaux sont occupés par des atomes :

$$\sum_1^l N_j = \sum_1^n N_i = N \quad \begin{array}{l} \text{(nombre total de sites dans les } l \text{ sous réseaux)} \\ \text{(nombre total d'atomes pour les } n \text{ espèces)} \end{array}$$

Nous avons $n + l - 1$ équations indépendantes, nl inconnues et par suite $p = (n - 1)(l - 1)$ paramètres d'ordre indépendants.

Pour Fe_3Al nous avons :

$$\begin{aligned} l &= 3 \\ n &= 2 \\ p &= 2 \end{aligned}$$

Pour FeAl :

$$\begin{aligned} l &= 2 \\ n &= 2 \\ p &= 1 \end{aligned}$$

$$\text{D'autre part, } xN = [\alpha] \frac{N}{2} + [\beta] \frac{N}{4} + [\gamma] \frac{N}{4}$$

$$\text{ou } 2([\alpha] - x) + ([\beta] - x) + ([\gamma] - x) = 0$$

Comme Rudman (14), nous définissons les deux paramètres d'ordre :

$$S_1 = 2(x - [\alpha]) \quad (a)$$

et

$$S_2 = ([\gamma] - x) - ([\beta] - x) = 2([\alpha] + [\gamma] - 2x) \quad (b)$$

$S_1 = S_2 = 0$ pour le désordre complet, alors que

$S_1 = 1$ et $S_2 = 0$ pour FeAl

$S_1 = 0,5$ et $S_2 = 1$ pour Fe_3Al

B - Expression du facteur de structure des différentes raies

Nous avons des réflexions pour les valeurs des indices de Miller suivants :

Structure fondamentale : $h + k + l = m$. de 4

Structure FeAl : $h \ k \ l$ tous pairs

Structure Fe_3Al : $h \ k \ l$ $\begin{pmatrix} \text{tous pairs} \\ \text{tous impairs} \end{pmatrix}$

Il n'y a aucune variation de paramètre entre ces différentes structures, si bien que les réflexions se recouvrent pour des mêmes valeurs de $h k l$.

Nous appelons réflexion "1" une réflexion provenant des $h k l$ pairs, et réflexion "2" une réflexion qui provient uniquement des $h k l$ impairs.

Si nous considérons le cas idéal de structure non lacunaire et avec $[\alpha] \neq 0$

$$[\gamma] \neq 0$$

$$[\beta] = 4x - 2[\alpha] - [\gamma]$$

nous pouvons dresser le tableau général suivant :

	Sites α	Sites β	Sites γ	Nb total d'atomes
Al	$[\alpha] \frac{N}{2}$	$[4x - 2[\alpha] - [\gamma]] \frac{N}{4}$	$[\gamma] \frac{N}{4}$	xN
Fe	$(1 - [\alpha]) \frac{N}{2}$	$[1 - 4x + 2[\alpha] + [\gamma]] \frac{N}{4}$	$(1 - [\gamma]) \frac{N}{4}$	$(1 - x)N$
Nb. total de sites	$\frac{N}{2}$	$\frac{N}{4}$	$\frac{N}{4}$	N

Pour une maille à 16 atomes, le facteur de structure a pour expression :

$$F_{hkl} = \sum_0^{16} f_j \exp. 2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)$$

et pour les N_j sites d'un sous réseau :

$$F_{hkl} = \sum_0^{N_j} f_j \exp. 2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)$$

f_j est le facteur de diffusion de l'atome j de coordonnées x, y, z . Le calcul de F pour les réflexions fondamentales, "1" et "2" est fait pour la somme des contributions des atomes d'aluminium et de fer situés sur les sites $[\alpha]$, $[\beta]$, $[\gamma]$ d'après le tableau ci-dessus.

Le calcul donne pour $h + k + l = 2n$: $|F_N| = 16 [(1-x)f_{Fe} + xf_{Al}]$

pour $h \ k \ l$ pairs : $|F_1| = 16(x - [\alpha])(f_{Fe} - f_{Al})$

et pour $h \ k \ l$ impairs : $|F_2| = 8i(2x - [\alpha] - [\gamma])(f_{Fe} - f_{Al})$

Les carrés des facteurs de structure s'écrivent alors :

$$|F_N|^2 = 256 [(1 - x)f_{Fe} + x f_{Al}]^2 \quad (c)$$

$$|F_1|^2 = 64 S_1^2 (f_{Fe} - f_{Al})^2 \quad (d)$$

$$|F_2|^2 = 16 S_2^2 (f_{Fe} - f_{Al})^2 \quad (e)$$

C - Calcul des intensités diffractées

L'intensité diffractée dans le cas de poudres très fines et d'orientation absolument quelconque s'écrit, en tenant compte du fait que la lame du monochromateur polarise les rayons X :

$$I = I_0 \frac{e^4}{m^2 C^4} \frac{(1 + \cos^2 2\alpha \cos^2 2\theta)}{(1 + \cos^2 2\alpha) 16 \pi \sin^2 \theta \cos \theta} \lambda^3 F_{hkl}^2 n \frac{1}{V_c^2} . D.A(\theta) dV$$

où I_0 est l'intensité par unité de surface du faisceau incident

$$\frac{e^4}{m^2 C^4} = 7.9.10^{-26}$$

θ_{hkl} : angle de Bragg

$$\frac{1 + \cos^2 2\alpha \cos^2 2\theta}{1 + \cos^2 2\alpha} \quad \text{est le facteur de polarisation du faisceau}$$

$$\frac{1}{\sin^2 \theta \cos \theta} \quad \text{est le facteur de Lorentz pour le montage utilisé}$$

λ : longueur d'onde du rayonnement

α : angle de réflexion sur le cristal monochromateur. Pour le rayonnement du cobalt : $\alpha = 15^\circ 32'$.

$\mathcal{L}$: distance de l'échantillon au détecteur

$F_{(hkl)}$: facteur de structure des plans $h k l$

n : facteur de multiplicité des plans $h k l$

V_c : volume de la maille du cristal

D : facteur de Debye-Waller

$A(\theta)$: facteur d'absorption

dV : élément de volume de la poudre irradiée.

a) - Facteur d'absorption

En général, le facteur d'absorption est fonction de la forme de l'échantillon, de son coefficient d'absorption globale et de l'angle θ .

Le montage et les conditions expérimentales employés ici donnent un facteur d'absorption égal à $1/2 \mu \rho$ et par conséquent indépendant de l'angle θ .

$\underline{\mu}$ est le coefficient d'absorption massique et $\underline{\rho}$ la densité de l'échantillon.

b) - Facteur de diffusion

Les valeurs du facteur de diffusion atomique des atomes de fer et d'aluminium ont été prises dans les tables internationales de cristallographie (24). Dans les conditions d'utilisation, ces valeurs doivent être corrigées par suite de l'effet de dispersion.

Cette correction est très importante pour les atomes de fer car la limite d'absorption K du fer ($1,743_3$) est très voisine de la longueur d'onde $K\alpha$ du cobalt ($1,790_2$). Nous avons effectué quelques mesures avec une anticathode de fer et les

corrections faites conduisent à des résultats identiques à ceux que nous obtenons avec le rayonnement du cobalt. Les facteurs de diffusion sont obtenus par l'expression :

$$f = f_o + \Delta f'_K + i \Delta f''_K \quad (25)$$

où f_o est le facteur de diffusion donné par la méthode de Thomas-Fermi,

$\Delta f'_K$ et $\Delta f''_K$: les parties réelles et imaginaires de la correction de dispersion.

$$\text{Ainsi pour le fer : } \Delta f'_K = - 3,96$$

$$\Delta f''_K = 0$$

$$\text{pour l'aluminium : } \Delta f'_K = + 0,24$$

$$\Delta f''_K = + 0,32$$

c) - Facteur d'agitation thermique des atomes

Les atomes oscillent autour de leur position moyenne et l'amplitude de ces oscillations croît avec la température. Le facteur de Debye-Waller traduit la diminution de l'intensité de diffraction dans le rapport

$$D = \exp. (- 2M) \quad \text{avec } M = \frac{8\pi^2 \sin^2 \theta_{hkl} \bar{\Delta X}^2}{3\lambda^2}$$

et où $\bar{\Delta X}^2$ est le déplacement quadratique moyen d'agitation thermique. Sa connaissance nécessite des données précises sur la dynamique du réseau de l'alliage.

Nous n'avons pas pu déterminer expérimentalement ce facteur parce que les raies fondamentales que nous aurions dû utiliser, sont toutes soumises à de gros effets d'extinction primaire et secondaire ; ces effets n'ont jamais pu être éliminés complètement.

d) - Facteur de normalisation E

Nous avons donc été conduits à introduire dans nos calculs un facteur de normalisation E, du fait que nous ne disposions d'aucune donnée permettant de calculer de façon précise le facteur d'agitation thermique et que les cristallites diffractants sont trop importants pour que les phénomènes d'extinction primaire et secondaire soient négligeables.

Dans le cas de la raie de surstructure 200 et de la raie fondamentale 400, nous avons pu déterminer le rapport E_{200}/E_{400} des facteurs de normalisation en observant que dans le cas des alliages contenant plus de 27 % atomes d'aluminium, l'occupation des sites α par les atomes d'aluminium est pratiquement nulle. En effet, le rapport d'intensités I_{200}/I_{400} est indépendant de la température de début de trempe et même de la vitesse de refroidissement jusqu'à la température ordinaire. La figure 9 donne les valeurs du rapport I_{200}/I_{400} en fonction de la température de trempe pour quelques alliages. Les courbes de distribution des atomes d'aluminium entre les sites α, β, γ de Bradley et Jay (1) d'une part, de Lawley et Cahn (17) de l'autre, confirment que dans ces alliages $[\alpha]$ atteint pratiquement la valeur limite $[\alpha] = 0$.

Les courbes (a) et (b) de la figure 10 sont homothétiques dans le rapport 1,49 comme le montrent les transformées logarithmiques de la figure 11.

Comme les raies 111 et 200 ont à la fois des positions et des intensités voisines, nous pensons que les extinctions primaire et secondaire ne sont pas très différentes et que nous ne commettons pas une grande erreur en prenant

$$\frac{E_{111}}{E_{400}} \neq \frac{E_{200}}{E_{400}} = 1,49$$

Le rapport de l'intensité I_S d'une raie de surstructure à l'intensité I_F d'une raie fondamentale prise comme référence s'écrira finalement :

$$\frac{I_S}{I_F} = \frac{[P \quad L n F^2 E]_S}{[P \quad L \quad n F^2 \quad E]_F}$$

où P et L désignent les facteurs de polarisation et de Lorentz.
 n, le facteur de multiplicité des plans h k l
 F, le facteur de structure
 et E, le facteur de normalisation.

CHAPITRE III

Diagramme de transformation des alliages
de teneur comprise entre 20 et 40 at.Al%

A - Observations qualitatives sur l'apparition et la disparition
des raies de surstructure

Nous avons vu que les réflexions d'indices tous impairs sont caractéristiques de la structure Fe_3Al . L'apparition de ces réflexions définit, dans le diagramme composition-température, des lignes qui délimitent un domaine correspondant à une occupation préférentielle des sites γ par des atomes d'aluminium.

Les réflexions d'indices tous pairs et dont la somme est de la forme m. de $4 + 2$ sont caractéristiques de la structure FeAl . Leur apparition définit la frontière qui sépare le domaine des solutions solides idéalement désordonnées de celles où les sites β et γ sont occupés de façon équivalente et préférentielle par des atomes d'aluminium.

a) - Etude d'alliages trempés depuis la température d'équilibre

Nous avons déterminé la position de ces différentes lignes à l'aide d'une méthode d'approches successives : nous trempions les alliages de deux températures T_1 et T_2 auxquelles correspond une structure différente, puis de la température intermédiaire $T_3 = \frac{T_1 + T_2}{2}$. On trempe ensuite d'une température T_4

comprise entre T_3 et celle des températures T_1 ou T_2 pour laquelle la structure stable est différente de la structure stable à la température T_3 . On continue ainsi jusqu'à ce que l'intervalle $T_{n-1}T_n$ soit égal à 2° . Ainsi, la température critique T_c est-elle déterminée à $\pm 1^\circ\text{C}$ près. La figure 12 représente les lignes de transformations déterminées dans ces conditions. Le contour ABCD entoure un domaine d'alliages caractérisés par l'existence des réflexions du type Fe_3Al . Les lignes BC et CD établissent la transition entre les structures ordonnées du type Fe_3Al et du type FeAl , la ligne AB la transition entre la structure désordonnée α et le type Fe_3Al , et la ligne BE la transition entre α et le type FeAl . On constate que la ligne BC est, aux erreurs d'expérience près, un palier horizontal situé à une température de 546°C . Les alliages à 22,0 - 23,1 - 23,8 - 24,7 - 25,6 et 26,7 at. Al %, se transforment en effet à des températures comprises entre 544 et 547°C (tableau 3, colonne I -a-).

b) - Etude directe des alliages à la température d'équilibre

Nous avons utilisé une installation de diffraction des rayons X à haute température, mise au point tout récemment, dans notre laboratoire, par A. PIANELLI (26) et qui nous permet d'étudier les transformations à la température même d'équilibre. Rappelons que nous utilisons un four RIGAKU (figure 13) adapté au goniomètre de Berthold, un système de pompage avec établissement progressif du vide, ainsi qu'un dispositif de régulation et d'enregistrement de la température, à $\pm 0,2^\circ\text{C}$ près.

La présence de gradients de température à l'intérieur de la chambre de diffraction a nécessité l'incorporation du couple enregistreur de température dans l'échantillon même. Le logement de ce couple est assuré au moment du frittage de l'échantillon sous forme de plaquette rectangulaire de 2 mm d'épaisseur. Nous mélangeons environ 10 % d'argent à nos alliages

Tableau 3

I			II		III		IV	
at. Al %	T _c		at. Al %	T _c	at. Al %	T _c	at. Al %	T _c
	a	b						
20,5	464°C				19,9	360°C		
22,0	547°C				21,7	460°C		
		) 546°C						
23,1	544°C	) 544°C	23,7	550°C	22,5	475°C		
		) 544°C						
		) 548°C						
		) 543°C						
23,8	546°C	) 546°C	24,3	) 546°C	23,5	500°C	23,5	527°C
		) 543°C		) 548°C				
24,7	546°C	) 546°C	24,8	542°C	24,7	515°C	24,8	540°C
		) 544°C						
		) 545°C		) 537°C				
25,6	545°C	) 548°C	25,0	) 538°C			25,5	542°C
		) 545°C		) 540°C				
26,0	546°C		25,3	) 553°C	26,0	520°C		
				) 556°C				
26,7	544°C	540°C			26,9	520°C	26,5	548°C
		545°C						
27,6	538°C		27,4	545°C			27,8	550°C
				545°C				
28,6	528°C							
29,4	512°C		29,8	518°C	29,5	490°C	29,9	547°C
30,4	500°C							
31,0	479°C							
32,8	398°C				33,6	420°C	34,8	528°C

Comparaison des températures critiques de transformation
 $\text{Fe}_3\text{Al} \rightleftharpoons \text{FeAl}$ obtenues :

- par notre étude (colonne I - a) sur échantillons trempés
b) à la température d'équilibre
- par Sykes et Evans (colonne II)
- par Mc Queen et Kuczinski (colonne III)
- par Lawley et Cahn (colonne IV)

pour augmenter leur conductibilité thermique.

Pour des alliages de teneurs comprises entre 23,1 et 26,7 at. Al %, les enregistrements graphiques de la raie (111) nous ont permis de redéterminer la température critique T_c de la transformation $Fe_3Al \longrightarrow FeAl$, et de confirmer les valeurs trouvées sur les échantillons trempés correspondants. (tableau 3 - colonne I - b) Les faibles vitesses de chauffage et de refroidissement utilisées ($1^\circ/10$ mn) ont permis d'atteindre ces températures de transformation dans de très bonnes conditions de réversibilité. La figure 14 représente un enregistrement graphique des réflexions (111) et (200), obtenu à partir d'un alliage à 25,6 at. Al % et à la température de $400^\circ C$.

Cependant, bien que les fenêtres de mylar de la chambre soient très peu absorbantes, les faisceaux de rayons X incidents et réfléchis subissent un affaiblissement important à cause des filtres et éléments chauffants de la chambre. Nous avons constaté que pour des alliages à faible réflexion (111), tel l'alliage à 22 at. Al %, la détermination de T_c est très sensible aux conditions de travail, comme le réglage de la chambre ou la propreté de l'anticathode ; la détection dans le fond continu de l'apparition ou de la disparition de ces raies est délicate.

c) - Comparaison de nos résultats à ceux qu'ont obtenus d'autres auteurs

Dans le tableau 3, nous avons comparé les températures critiques de la transformation $Fe_3Al \rightleftharpoons FeAl$ obtenues par Sykes et Evans (27) (chaleur spécifique), Mc Queen et Kuczinski (16) (dilatométrie) et par Lawley et Cahn (17) (diffraction des rayons X aux températures élevées) à celles que nous avons obtenues nous-même.

On voit que Sykes et Evans trouvent des valeurs qui oscillent très fortement autour d'une valeur moyenne de $548^\circ C$ pour les alliages de composition comprise entre 23,7 et 27,4 at. Al %.

Mc Queen et Kuczinski d'une part, Lawley et Cahn de l'autre, trouvent un maximum assez aplati correspondant à une teneur en aluminium supérieure à 25 at. Al %. Il faut observer que les premiers n'ont pas étudié d'alliages de teneurs comprises entre 24,7 et 26,0 at. Al % et que les seconds n'ont pas observé la transition type $\text{FeAl} \longrightarrow \text{type Fe}_3\text{Al}$ sur les alliages contenant moins de 23,5 at. Al %. Remarquons que ces auteurs ont utilisé des alliages de provenance tout à fait différente pour les teneurs inférieures et pour les teneurs supérieures à 23,5 at. Al %.

L'existence de notre limite horizontale de transformation $\text{Fe}_3\text{Al} \longrightarrow \text{FeAl}$, établie par les deux méthodes ci-dessus (paragraphe a et b), implique la présence de domaines biphasés de part et d'autre de ce palier. Nous avons donc été conduit à étudier successivement les régions du diagramme situées au-dessous et au-dessus de la température de 546°C.

B - Mesures d'intensité sur les alliages trempés depuis des températures inférieures à 546°C

1) Courbes isothermes de variation de l'intensité

a - Variation de l'intensité de la raie de surstructure (111)

La figure 15 représente la variation du rapport I_{111}/I_{400} en fonction de la composition des alliages pour les isothermes 300, 400, 450 et 500°C.

Ces courbes sont bornées par les points a, b, c, d qui se placent sur la ligne AB de la figure 12 et les points e, f, g, h qui se placent sur la ligne CD de la même figure. Elles présentent un maximum qui se déplace légèrement vers les teneurs en aluminium supérieures lorsque la température est plus élevée.

Pour l'isotherme 500°C, cette teneur de l'ordre de 25,6 at. Al % est légèrement supérieure à la teneur de 25 at. Al % correspondant à la composition stoechiométrique Fe_3Al ; Enfin toutes ces courbes possèdent des points anguleux plus ou moins nets situés de part et d'autre du maximum d'intensité. Nous les avons notés a', b', c', d' pour les teneurs inférieures à 25 at. Al % et e', f', g', h' pour les teneurs supérieures.

b - Variations de l'intensité de la raie (200)

Nous avons également tracé les courbes isothermes de variations de l'intensité I_{200}/I_{400} en fonction de la composition (figure 16). Ces courbes sont bornées du côté des faibles teneurs en aluminium par les points a, b, c, d qui se placent comme ci-dessus sur la ligne AB (figure 12), laquelle matérialise l'apparition des réflexions (111) (200). Les discontinuités a', b', c', d' observées, pour les faibles teneurs en aluminium, sur les courbes de la figure 16, interviennent très exactement aux mêmes teneurs en aluminium que sur les courbes de la figure 15. Notons que les points a', b', c', d', très mal définis par les variations de I_{111} , le sont de façon beaucoup plus nette par les variations de I_{200} . Ceci s'explique par un changement qui survient dans le degré d'occupation des sites α par les atomes d'aluminium. Par contre, on n'observe pas de discontinuités sur les courbes de la figure 16 correspondantes aux discontinuités e, f, g, h et e', f', g', h' sur les courbes de la figure 15. En effet, la réflexion (200) appartient aux deux types de structures ordonnées Fe_3Al et FeAl dont les sites α ne sont pratiquement occupés que par des atomes de fer.

2) - Interprétation des courbes isothermes de variation des intensités dans l'hypothèse d'une transformation monophasée.

Imaginons que la transformation $\alpha \longrightarrow \text{Fe}_3\text{Al}$ ou la transformation $\text{Fe}_3\text{Al} \longrightarrow \text{FeAl}$ se déroule le long

d'une isotherme par un processus monophasé de variation continue des paramètres d'ordre S_1 et S_2 de la solution solide s'enrichissant progressivement en aluminium. Les expressions (c) (d) (e) établies au chapitre II donnent pour les rapports d'intensités relatives I_{200}/I_{400} et I_{111}/I_{400} les valeurs :

$$\frac{I_{200}}{I_{400}} = K_1 \frac{64 S_1^2 [(f_{Fe} - f_{Al})^2]_{200}}{256 [(1-x)f_{Fe} + xf_{Al}]^2_{400}}$$

$$\frac{I_{111}}{I_{400}} = K_2 \frac{16 S_2^2 [(f_{Fe} - f_{Al})^2]_{111}}{256 [(1-x)f_{Fe} + xf_{Al}]^2_{400}}$$

Nous groupons dans les coefficients K_1 et K_2 tous les facteurs du calcul de l'intensité autres que les facteurs de structure. S_1 et S_2 sont les degrés d'ordre de l'alliage pour la composition x . Rappelons que S_1 , S_2 peuvent être définis à partir des paramètres (Chapitre II, paragraphe A) $[\alpha]$, $[\beta]$, $[\gamma]$ d'occupation des sites par les relations de définition :

$$S_1 = 2 [x - [\alpha]] \quad (a)$$

et

$$S_2 = 2 ([\alpha] + [\gamma] - 2x) \quad (b)$$

a - Variations des paramètres d'ordre S_1 et S_2 en fonction de la composition

Les courbes des figures 17 et 18 donnent ces variations le long de l'isotherme 400°C. Nous avons également construit ces courbes pour les températures de 300, 450 et 500°C et obtenu des courbes d'allures très voisines comme le laisse prévoir l'examen des courbes d'intensité des figures 15 et 16. Dans tous ces cas, nous obtenons des discontinuités qui proviennent

des discontinuités a', b', c', d' et e', f', g', h' observées sur les courbes de variations de l'intensité. Nous ne voyons pas comment on peut interpréter ces discontinuités dans le cadre de transformations monophasées.

b - Variations des paramètres $[\alpha]$, $[\beta]$, $[\gamma]$, d'occupation des sites en fonction de la composition

Des relations (a) et (b), on tire $[\alpha] = x - \frac{S_1}{2}$ et $[\gamma] = x + \frac{S_1 + S_2}{2}$. Le troisième paramètre $[\beta]$ s'obtient à partir de l'expression

$$x = \frac{[\alpha]}{2} + \frac{1}{4} ([\beta] + [\gamma])$$

de la concentration en atomes d'aluminium. Les courbes de la figure 19 représentent ces variations pour les alliages trempés depuis 400°C. Les paramètres varient linéairement pour les teneurs inférieures à 20 at. Al % et pour les teneurs supérieures à 32,9 at. Al %. Ces deux limites correspondent exactement aux bornes b et f de la figure 12. A partir de 20 at. Al %, le sous réseau γ s'enrichit très rapidement en aluminium par apport d'une part d'atomes nouveaux, d'autre part d'atomes déplacés des sites $[\alpha]$ et $[\beta]$ par des atomes de fer. Pour la teneur de 25,3 at. Al %, l'occupation préférentielle des sites γ par des atomes d'aluminium passe par un maximum qui correspond sensiblement à la composition remarquable Fe_3Al . Aux teneurs supérieures, les sites γ cèdent des atomes d'aluminium aux sites β jusqu'à ce que ces deux sites soient occupés par le même nombre d'atomes d'aluminium, ce qui a lieu pratiquement dès la teneur de 33 at. Al %. Au delà, les sites β et γ sont équivalents ce qui est le caractère fondamental des structures du type FeAl . D'autre part, la figure 19 montre que $[\alpha]$ tend rapidement vers zéro lorsque la teneur en aluminium dépasse la comparaison stoechiométrique Fe_3Al , ce qui indique que tous les sites α tendent à être occupés par des atomes de fer.

Nous avons obtenu des courbes analogues aux températures de 300, 450 et 500°C. Il faut les rapprocher des courbes de distribution atomique déjà publiées par Bradley et Jay (1) et par Lawley et Cahn (17).

Notons que les paramètres d'occupation de sites $[\alpha]$, $[\beta]$, $[\gamma]$, tels que nous venons de les calculer à partir des intensités, n'ont de sens que dans des alliages monophasés. Dans le cas d'un alliage biphasé, il faudrait effectuer des mesures d'intensité séparément sur les raies de chaque phase et définir, pour chacune d'elles, un degré d'occupation des sites. Le fait que les raies communes aux différentes structures ne peuvent pas être séparées sur un cliché de Debye-Scherrer, n'empêche pas de déterminer ces paramètres pour chaque phase.

Les discontinuités qui apparaissent sur les courbes de la figure 19 et qui correspondent à celles que nous avons déjà observées dans les variations des rapports d'intensités (figures 15 et 16) ne s'expliquent pas dans l'hypothèse où les transformations seraient totalement monophasées. Ces courbes ne permettent donc pas de savoir si les transformations sont monophasées ou biphasées.

3) - Interprétation des courbes isothermes de variation des intensités dans l'hypothèse d'une transformation biphasée

Dans ce cas, la région du diagramme intensité-composition qui est limitée par a, b, c, d et par a', b', c', d', doit être considérée comme un domaine de mélange des phases α et Fe_3Al et la région limitée par e', f', g', h' et par e, f, g, h comme un domaine de mélange des phases Fe_3Al et FeAl. Le domaine de phase unique Fe_3Al est donc ramené entre les limites a', b', c', d', et e', f', g', h' tandis que les phases α et FeAl s'étendent encore respectivement à gauche et à droite du domaine défini par AB et CD (figure 12).

Dans le cas d'un mélange de deux phases en équilibre, chacune d'elle est caractérisée par un degré d'ordre indépendant de la composition de l'alliage. Les intensités des raies caractéristiques des différentes phases sont fonction du rapport pondéral de ces phases.

La figure 20 représente ainsi une région de mélange de deux phases A et B, une isotherme quelconque PQ sur laquelle se trouve le point M représentant un alliage de teneur x en aluminium.

On peut exprimer les rapports pondéraux p_A et p_B des phases A et B dans l'alliage :

$$p_A = \frac{MP}{QP} = \frac{x - x_0}{x_1 - x_0}$$

$$p_B = \frac{QM}{QP} = \frac{x_1 - x}{x_1 - x_0}$$

x_0 et x_1 sont les compositions limites définies par les abscisses des points P et Q.

a) Pour le domaine de mélanges $\alpha + \text{Fe}_3\text{Al}$, les rapports d'intensités s'écrivent :

$$\frac{I_{200}}{I_{400}} = K_1 \frac{64}{256} \frac{p_1 S_1^2 [(f_{\text{Fe}} - f_{\text{Al}})^2]_{200}}{\left[[(1 - x_1)f_{\text{Fe}} + x_1 f_{\text{Al}}]^2 + [(1 - x_0)f_{\text{Fe}} + x_0 f_{\text{Al}}]^2 \right]_{400}}$$

et

$$\frac{I_{111}}{I_{400}} = K_2 \frac{16 p_1 S_2^2 [(f_{\text{Fe}} - f_{\text{Al}})^2]_{111}}{256 \left[[(1 - x_1)f_{\text{Fe}} + x_1 f_{\text{Al}}]^2 + [(1 - x_0)f_{\text{Fe}} + x_0 f_{\text{Al}}]^2 \right]_{400}}$$

p_1 désigne la quantité de Fe_3Al dans le mélange ;

S_1 et S_2 sont les deux paramètres d'ordre de la structure du type Fe_3Al .

Les paramètres d'ordre de la structure α sont évidemment nuls. Nous avons calculé S_1 et S_2 dans ces conditions en utilisant comme bornes les points a, b, c, d (abscisse x_0) d'une part et les points a', b', c', d' (abscisse x_1) de l'autre. Le tableau 4 donne les valeurs obtenues pour les alliages se trouvant dans le domaine biphasé. Nous constatons que pour chaque isotherme, les paramètres d'ordre S_1 et S_2 peuvent être considérés comme constants aux erreurs d'expérience près ; leurs valeurs sont les valeurs prises par les fonctions S_1 et S_2 relatives à la phase de type Fe_3Al de composition limite x_1 .

Tableau 4

Valeur des degrés d'ordre S_1 et S_2 pour les alliages qui se trouvent dans le domaine $\alpha + \text{Fe}_3\text{Al}$.

Température de trempe	x	x_0	x_1	S_2	S_1
500°C	0,220	0,209	0,245	0,50	0,37
	0,231			0,50	0,37
	0,238			0,50	0,36
450°C	0,205	0,203	0,238	*	*
	0,220			0,74	0,43
	0,231			0,76	0,42
	0,238			0,75	0,45
400°C	0,205	0,200	0,235	0,80	0,39
	0,220			0,81	0,39
	0,231			0,80	0,39
300°C	0,205	0,199	0,234	0,82	0,36
	0,220			0,83	0,38
	0,231			0,81	0,38

* valeurs non mesurables par suite de la proximité de la borne.

b) Les rapports d'intensités s'écrivent dans le cas des alliages se trouvant dans le domaine $\text{Fe}_3\text{Al} + \text{FeAl}$:

$$\frac{I_{200}}{I_{400}} = K_1 \frac{64 p_1 [(S_{11})^2 + p_2 (S_{12})^2] [(f_{\text{Fe}} - f_{\text{Al}})^2]_{200}}{256 \left[[(1 - x_0) f_{\text{Fe}} + x_0 f_{\text{Al}}]^2 + [(1 - x_1) f_{\text{Fe}} + x_1 f_{\text{Al}}]^2 \right]_{400}}$$

$$\frac{I_{111}}{I_{400}} = K_2 \frac{16 p_1 S_2^2 [(f_{\text{Fe}} - f_{\text{Al}})^2]_{111}}{256 \left[[(1 - x_0) f_{\text{Fe}} + x_0 f_{\text{Al}}]^2 + [(1 - x_1) f_{\text{Fe}} + x_1 f_{\text{Al}}]^2 \right]_{400}}$$

où p_1 et p_2 sont les quantités respectives des phases Fe_3Al et FeAl dans leur mélange.

S_{11} représente le paramètre d'ordre S_1 pour la phase de type Fe_3Al

S_{12} ce même paramètre pour la phase de type FeAl

S_2 est le degré d'ordre relatif à la phase de type Fe_3Al .

Les bornes e' , f' , g' , h' (abscisse x_0) et e , f , g , h (abscisse x_1) limitent le domaine biphasé $\text{Fe}_3\text{Al} + \text{FeAl}$. Les différentes valeurs des paramètres d'ordre S_{11} et S_2 (relatifs à la phase de type Fe_3Al) sont les valeurs limites atteintes par ces fonctions à la composition x_0 et le degré d'ordre S_{12} de la phase type FeAl est la valeur limite correspondant à la composition x_1 . Le tableau 5 montre que le paramètre d'ordre S_2 est effectivement constant le long de chacune des 4 isothermes. Les possibilités de vérification sont plus limitées à 500°C parce que le domaine de mélanges est étroit à cette température. Pour le paramètre S_1 , les mesures expérimentales ne peuvent séparer les contributions propres des structures de type Fe_3Al et de type FeAl à la réflexion (200).

La figure 21 représente les variations du paramètre d'ordre S_2 ainsi calculé dans les trois domaines $\alpha + \text{Fe}_3\text{Al}$, Fe_3Al et $\text{Fe}_3\text{Al} + \text{FeAl}$. La courbe (a) figure 22 montre les valeurs

Tableau 5

Valeur du degré d'ordre S_2 relatif à la phase Fe_3Al pour les alliages qui se trouvent dans le domaine $Fe_3Al + FeAl$.

Température de trempe	x	x_0	x_1	S_2
500°C	0,286 0,294 0,304	) 0,280	) 0,304	0,52 0,54 *
450°C	0,294 0,304 0,310	) 0,290	) 0,321	0,67 0,66 0,68
400°C	0,294 0,304 0,310 0,328	) 0,294	) 0,328	0,69 0,69 0,69 *
300°C	0,304 0,310 0,328	) 0,295	) 0,332	0,67 0,66 *

* valeurs non mesurables par suite de la très faible intensité diffractée.

prises par le paramètre d'ordre S_{11} (Fe_3Al) et pour les alliages trempés depuis 400°C ; la courbe (b) représente, dans les mêmes conditions, le paramètre d'ordre S_{12} ($FeAl$). Par contre S_{11} et S_{12} ne peuvent être déterminés dans le domaine $Fe_3Al + FeAl$.

En conclusion, les valeurs expérimentales des rapports d'intensités conduisent à des degrés d'ordre constants le long des isothermes dans l'hypothèse de régions biphasées. Les courbes déterminées par les points a, b, c, d et a', b', c', d' ainsi que par e', f', g', h' et e, f, g, h peuvent être considérées comme courbes conjuguées de début et de fin de transformation $\alpha \longrightarrow Fe_3Al$ et $Fe_3Al \longrightarrow FeAl$.

C - Mesures d'intensité sur les alliages trempés depuis
des températures supérieures à 546°C

1) Courbes isothermes de variation de l'intensité

Au-dessus de 546°C, nous observons la seule réflexion de surstructure (200) due à la différence de nature des atomes en position α d'une part et en position β ou γ de l'autre. La figure 23 représente les variations des rapports I_{200}/I_{400} en fonction de la composition pour les isothermes 550 et 600°C. Pour des teneurs voisines de 26 at.Al % nous observons, comme sur les courbes de la figure 16, une discontinuité que nous avons notée m' ou n'. Les points m et n, pour lesquels $I_{200}/I_{400} = 0$, se placent sur la courbe BE de la figure 12. Pour les fortes teneurs en aluminium, l'allure des courbes est identique à celle des courbes que nous obtenions aux températures inférieures à 546°C (figure 16).

2) Interprétation des mesures d'intensité dans
l'hypothèse d'une transformation monophasée
 $\alpha \longrightarrow \text{FeAl}$.

Le degré d'ordre S_1 de la phase unique du type FeAl s'obtient par l'expression :

$$\frac{I_{200}}{I_{400}} = K_1 \frac{64 S_1^2 [(f_{\text{Fe}} - f_{\text{Al}})^2]_{200}}{256 [(1-x)f_{\text{Fe}} + xf_{\text{Al}}]^2]_{400}}$$

Si x est la composition de l'alliage.

La figure 24 présente dans ces conditions la variation de S_1 en fonction de la composition pour les alliages trempés depuis 600°C. Les valeurs des paramètres $[\alpha]$, $[\beta]$, $[\gamma]$ sont données par les courbes de la figure 25. Elles croissent linéairement jusqu'aux environs de 22,5 at. Al %.

L'allure de ces courbes est analogue à celle que nous avons déjà obtenue pour des températures de trempe inférieures à 546°C ; ce qui entraîne les mêmes remarques au sujet de leur interprétation.

3) Interprétation des mesures d'intensité dans l'hypothèse d'une transformation biphasée
 $\alpha \longrightarrow \text{FeAl}$.

Le tableau 6 donne les valeurs de S_1 le long des isothermes 550 et 600°C, et pour le domaine limité par m n et m' n' dans lequel sont supposés coexister α et FeAl. Dans ces conditions, S_1 satisfait à la relation :

$$\frac{I_{200}}{I_{400}} = \frac{64 p_2 S_1^2 [(f_{\text{Fe}} - f_{\text{Al}})^2]_{200}}{256 \left[[(1-x_0)f_{\text{Fe}} + x_0 f_{\text{Al}}]^2 + [(1-x_1)f_{\text{Fe}} + x_1 f_{\text{Al}}]^2 \right]_{400}}$$

Tableau 6

Valeurs du degré d'ordre S_1 pour les alliages qui se trouvent dans le domaine $\alpha + \text{FeAl}$

Température de trempe	x	x_0	x_1	S_1 ± 0,02
600°C	0,231	) 0,224	) 0,264	0,48
	0,238			0,50
	0,247			0,47
	0,256			0,47
550°C	0,220	) 0,215	) 0,260	0,45
	0,231			0,44
	0,238			0,46
	0,247			0,44
	0,256			0,46

dans laquelle p_2 est la quantité de FeAl dans le domaine de mélange, dont les bornes sont x_0 et x_1 . La courbe de la figure 26 traduit les valeurs obtenues pour les alliages trempés depuis 600°C. Entre les bornes n et n' , S_1 peut être considéré comme constant. Il croît ensuite de façon continue avec la teneur en Al dans le domaine de phase unique FeAl.

Les points m , n , m' , n' sont donc situés sur les courbes conjuguées de début et de fin de transformation $\alpha \rightleftharpoons \text{FeAl}$.

D - Influence de la vitesse de trempe sur les intensités réfléchies

La trempe à l'eau effectuée sur des poudres peut être atténuée par suite de l'influence de plusieurs facteurs dont :

- la mauvaise conductibilité thermique des alliages fer-aluminium
- la présence d'une mince pellicule d'alumine
- la grande influence des phénomènes de caléfaction pour les particules possédant un rapport surface sur volume important (28). Nous avons mis en évidence l'influence de ce dernier facteur en comparant les résultats de la trempe sur nos échantillons en poudre et sur des échantillons frittés. Nous avons soumis ces derniers à des traitements thermiques analogues à ceux que nous effectuons sur les poudres, à ce détail près que nous utilisons un four à circulation d'hydrogène en position verticale.

Les mesures d'intensités relatives faites sur les raies de surstructure et sur les raies fondamentales permettent de constater des variations sensibles de l'intensité réfléchie par les plans (111), alors que la réflexion sur (200) n'est pas modifiée par cette différence de trempe. Les courbes des figures 27 et 28 montrent les valeurs des rapports d'intensité obtenues sur différents alliages ainsi trempés depuis 400°C. Ces résultats indiquent

que la trempe d'échantillons frittés fer-aluminium est plus énergique que la trempe des particules libres. Ce phénomène n'est sensible que sur l'arrangement des atomes des sous réseaux β et γ , tandis que le sous réseau α ne subit pas de changement notable perceptible par nos mesures expérimentales.

Il faudrait corriger d'environ 10 % les valeurs portées sur la figure 21 (29) ; cependant, comme nous avons toujours opéré dans les mêmes conditions au cours de ce travail, les variations relatives des intensités que nous avons observées restent valables.

Par contre, nous avons vérifié que nos trempes effectuées sur les poudres convenaient parfaitement dans la détermination des températures critiques de transformation de phase. Ceci montre que les vitesses de transformation qui interviennent dans les phénomènes d'ordre au sein d'une phase, sont très différentes. Des observations analogues ont été faites par M. Gantois dans l'étude du système ternaire or-cuivre-nickel (30).

E - Tracé du diagramme fer-aluminium pour les teneurs inférieures à 40 at. Al %

Dans l'étude précédente nous nous sommes efforcé de décrire objectivement les transformations dont les alliages fer-aluminium sont le siège en formulant successivement les deux hypothèses suivantes :

a) Les transformations sont des transformations du second ordre c'est-à-dire sans changement de phase.

b) Les transformations sont de véritables transformations du premier ordre avec changement de phase. Cependant un certain nombre de faits imposent nettement la seconde de ces hypothèses.

1) Existence d'un palier horizontal situé à 546°C

Nous établissons, aux erreurs de mesure de la température près, c'est-à-dire $\pm 1^\circ\text{C}$, l'existence de ce palier qui s'étend depuis la teneur de 21,5 at. Al % et jusque vers 26 at. Al % (chapitre III - paragraphe A). Le principe de l'équilibre impose la présence d'un point triple sur ce palier ce qui est absolument incompatible avec des transformations de second ordre.

2) Les anomalies qui apparaissent sur les courbes isothermes de variation des intensités relatives des raies 111 et 200 en fonction de la composition des alliages (figures 15 et 16) et qui se répercutent évidemment sur les courbes de variations des paramètres d'ordre (figures 17 et 18), s'interprètent tout naturellement dans l'hypothèse de transformations biphasées.

Les points singuliers a', b', c', d', et e', f', g', h' (figures 15 et 16) constituent des bornes qui séparent les domaines monophasés des domaines biphasés. Leurs positions sont compatibles avec la loi de constance du degré d'ordre de chaque phase à l'intérieur d'un domaine biphasé. Cette compatibilité que nous avons vérifiée soigneusement et séparément sur les quatre bornes a', b', c', d', d'une part, e', f', g', h' de l'autre, ne peut être le fait du hasard et démontre, à notre avis, le caractère biphasé des transformations. Le lieu des bornes a', b', c', d', constitue une courbe conjuguée de la courbe limite a, b, c, d dans le diagramme température-composition cependant que le lieu des bornes e', f', g', h' est la courbe conjuguée de e, f, g, h.

3) Les courbes conjuguées a' b' c' d' et e' f' g' h' convergent, aux erreurs expérimentales près, en un point G situé sur le palier de 546°C. Ce point G est le point triple dont nous avons prévu l'existence au paragraphe 1).

4) Les anomalies m n et m' n' qui apparaissent sur les courbes isothermes 550 et 600°C de variation de l'intensité (ou du degré d'ordre) (figures 23 et 24) en fonction de la composition constituent également des bornes qui définissent des courbes conjuguées dans le diagramme température-composition. Ces courbes atteignent le palier de 546°C en des points voisins des limites B et C du palier. Nous n'avons enregistré aucune autre anomalie à l'intérieur du domaine Bn n'C qui, limité par l'horizontale BC, est un domaine à deux phases. Cette interprétation est entièrement confirmée par le fait que les positions des bornes m n et m' n' sont compatibles avec la loi de constance du degré d'ordre d'une phase à l'intérieur d'un domaine biphasé.

L'ensemble de ces faits nous conduit à décrire la partie du diagramme fer-aluminium que nous avons étudiée de la manière suivante (figure 29).

a) Le segment horizontal BC est un palier péritectoïde situé à 546°C et limité aux teneurs en aluminium de 21,5 at. Al % (point B) et 26 at. Al % (point C). Le point péritectoïde G correspond à une teneur de 25,5 at. Al % un peu supérieure à la teneur stoechiométrique Fe_3Al (25 %).

b) Le domaine de la phase α , solution solide de substitution désordonnée du fer par l'aluminium, est limité du côté des faibles teneurs en aluminium par les lignes AB et BE qui se rencontrent en B sur le palier péritectoïde. Le domaine de la solution solide intermédiaire ordonnée FeAl est limité, du côté des teneurs plus fortes en aluminium par les deux lignes DC et CI qui se rencontrent au point C du palier péritectoïde. La phase intermédiaire ordonnée Fe_3Al existe dans le domaine limité par les courbes FG et HG convergeant au point péritectoïde G.

Entre ces domaines renfermant une seule phase, on rencontre le domaine $\alpha + \text{Fe}_3\text{Al}$ limité par le contour ABGF, le domaine $\text{Fe}_3\text{Al} + \text{FeAl}$ limité par le contour HGCD et le domaine $\alpha + \text{FeAl}$ limité par le contour EBCI. Cette description satisfait parfaitement à la règle des phases

F - Comparaison de notre diagramme à ceux qu'ont tracés les autres auteurs

Nous avons vu (figure 1) que les travaux les plus récents conduisent soit à l'un, soit à l'autre des deux types d'interprétation que nous avons présentés sous la forme d'hypothèses au chapitre III. Les travaux de Lawley et Cahn (17), de Davies (20) et les considérations théoriques de Houska (31), donnent une description du système qui correspond à des transformations monophasées. Par contre, Taylor et Jones (12) et Rudman (14) ont publié des diagrammes dans lesquels coexistent des domaines monophasés et biphasés. Mc Queen et Kuczinski (16) ne définissent pas de limites de mélanges de phases mais concluent à des transformations du premier ordre par suite de l'allure de leurs courbes de variations du coefficient de dilatation et du degré d'ordre, en fonction de la température. Enfin, le diagramme proposé par Lihl et Ebel (18) est très proche du nôtre, puisqu'il comprend un palier péritectoïde situé à 550°C environ. Cependant, ces auteurs fixent les limites de ce palier respectivement à 20 et à 30 at. Al %, et situent le point péritectoïde à 25 at. Al %

Ces divergences ne proviennent pas toujours de l'emploi de méthodes différentes. Il arrive fréquemment que les mêmes résultats expérimentaux aient été interprétés de façon différente. C'est ainsi que les mesures de paramètres cristallins ont amené Bradley et Jay (1) et Lawley et Cahn (17) à proposer des diagrammes qu'il faut rattacher à l'hypothèse de transformations monophasées cependant que Taylor et Jones (12) et Lihl

et Ebel (18) tracent un diagramme dans lequel se trouvent des domaines de mélanges de phases.

L'existence d'un palier péritectoïde n'est mise nettement en évidence que par Lihl et Ebel (18) 1961. Nous expliquons la courbure de la ligne de transformation que tracent Lawley et Cahn (17) pour les alliages de composition comprise entre 23 et 28 at. Al % par l'affaiblissement rapide de la raie (111) au voisinage des limites du domaine Fe_3Al c'est-à-dire une diminution considérable de la sensibilité de détection de la structure Fe_3Al . Nous avons également observé cet effet au cours des expériences de détermination du palier effectuées à l'aide de notre chambre de diffraction aux températures élevées. Il faut noter que, dans nos conditions de trempe, l'intensité de cette raie (111) est exaltée, au cours du refroidissement, par suite d'un accroissement pratiquement inévitable du paramètre d'ordre S_2 . C'est un exemple, probablement extrêmement rare, où la trempe favorise la recherche d'un état structural stable aux températures élevées.

Notons que, comme dans le cas des alliages or-cuivre, la vitesse de mise en ordre en phase unique est beaucoup plus grande que la vitesse des transformations biphasées. Cette constatation justifie pleinement l'étude du diagramme d'équilibre sur alliages trempés.

CONCLUSIONS

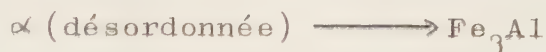
Nous avons étudié les transformations dans l'état solide des alliages fer-aluminium de composition comprise entre 20 et 40 at. Al % par la méthode radiocristallographique. Les mesures d'intensité ont été effectuées à l'aide d'un goniomètre de Berthold à compteur semi-proportionnel associé à un monochromateur à lame courbe sur des alliages trempés. Nous avons résolu un certain nombre de difficultés relatives à la grosseur des grains des alliages homogénéisés, à la formation difficile à éviter du carbure Fe_3AlC et à la faible intensité des raies de surstructure. D'autre part, la coïncidence de toutes les raies de la surstructure FeAl avec les raies de la surstructure Fe_3Al est extrêmement gênante. Grâce à l'emploi d'un facteur de normalisation qui comprend à la fois un terme relatif aux extinctions primaire et secondaire et le facteur d'agitation thermique, nous avons pu mesurer les degrés d'ordre S_1 relatif à la répartition des atomes d'aluminium sur les sites β et γ et S_2 définissant le degré d'occupation des sites γ par ces mêmes atomes.

Les limites des domaines $\alpha / \alpha + \text{Fe}_3\text{Al}$, $\alpha / \alpha + \text{FeAl}$, $\text{Fe}_3\text{Al} + \text{FeAl} / \text{FeAl}$, ainsi que le palier péritectique situé à 546°C , sont déterminés par de simples considérations qualitatives sur la présence ou l'absence des raies (111) caractéristique de Fe_3Al et (200) commune à Fe_3Al et FeAl .

Par contre, la recherche des autres lignes du diagramme a nécessité des ~~des~~ mesures d'intensités relatives des raies de surstructure (111) et (200) ou mieux, des mesures des paramètres d'ordre S_2 et S_1 .

Les courbes isothermes de variation de I_{111} et I_{200} ou de S_2 et S_1 en fonction de la composition des alliages préalablement trempés, présentent des discontinuités qui ne s'interprètent

clairement que dans l'hypothèse de processus de transformations biphasées



Les degrés d'ordre S_1 et S_2 varient de façon continue dans les domaines monophasés Fe_3Al et FeAl et restent constants comme il se doit dans les domaines de mélanges $\alpha + \text{Fe}_3\text{Al}$, $\text{Fe}_3\text{Al} + \text{FeAl}$ et $\alpha + \text{FeAl}$.

Cette description s'accorde très bien avec la présence d'un palier péritectique déjà établie par de simples considérations qualitatives. D'autre part, nous avons pu démontrer l'existence de ce palier en nous affranchissant des aléas de la trempe en utilisant une chambre de diffraction à haute température qui permet de suivre au chauffage, la disparition de la phase Fe_3Al et sa réapparition au refroidissement à une température qui est de l'ordre de 546°C . Cependant, la sensibilité de cette méthode de détection de Fe_3Al devient très faible au voisinage des limites des domaines de mélanges $\alpha + \text{Fe}_3\text{Al}$ et $\text{Fe}_3\text{Al} + \text{FeAl}$ ce qui explique que Lawley et Cahn (17) aient tracé, à la place du palier, une courbe présentant un maximum aplati.

Bibliographie

- (1) A.J. BRADLEY et A.H. JAY J. Iron Steel Inst. 125 (1932) 339
- (2) R. W. CAHN et R. FEDER Phil. Mag. 5 (1960) 451
- (3) F. LIHL et R. STICKER Arch. fur Eisenhutt. 1960 S 47
- (4) G. RASSMANN et H. WICH Z. Ang. Phys. Dtsch 13 n° 4
(1961) 172-4
- (5) Ya. P. SELISKII The phys. of metals and metallography 10 N° 6 (1960) 36
- (6) L. PAL et T. TARNOCZI J. Phys. Chem. Solids 23 (1962) 683-693
- (7) A. LAWLEY, T.A. COLL, R.W. CAHN Trans. AIME 218 (1960) 166
- (8) A. LAWLEY, E.A. VIDOZ, R.W. CAHN Acta metal. 9 (1960) 287
- (9) Ya P. SELESKII Fiz. metal. metall. N° 1 (1960) 128-131
- (10) R. W. CAHN et J.A. COLL Acta metal. 9 (1961) 138
- (11) G. CABANE, P. MOUTOURAT, P. PEPIN, J.F. PETIT, G. SAINFORT et
M. SALESSE C. R. Ac. Sc. 254 (1961) 3360
- (12) A. TAYLOR et R.M. JONES J. Phys. Chem. Solids (1958) 16
- (13) L. APTEKAR et Sh. I. SUZMAN Phys. J. metal and metallography
12, 3 (1961) 43
- (14) P. S. RUDMANN Acta metal. 8 (1960) 321
- (15) G. EREZ et P.S. RUDMANN Phys. Chem. Solids 18, 4 (1961) 307-315
- (16) H.J. Mc Queen et G.C. KUCZINSKI Trans AIME 215 (1959) 619
- (17) A. LAWLEY et R.W. CAHN J. Phys. Chem. Solids 20 (1961) 204-221
- (18) F. LIHL et H. EBEL Arch. Eisenhut. (1961) S. 483
- (19) G. LUTJERING et H. WARLIMONT Acta Metall. 12, 12 (1964) 1460
- (20) R. G. DAVIES J. Phys. Chme. Solids 24 (1963) 985
- (21) W. D. BENNETT J. Iron Steel Inst. 171 (1952) 373
- (22) J.P. TRILLAT et L. TERTIAN Metaux Corrosion Industrie 428
(1961) I
- (23) K. F. WOJCICKOWSKI Acta metal. 6 (1958) 396
- (24) International Tables for X rays crystallography III
- (25) R.W. JAMES The optical principles for the
diffraction of X rays Bel.
London (1950)

- | | | |
|------|---|---|
| (26) | A. PIANELLI et P. WEINLAND | Sous presse |
| (27) | C. SYKES et H. EVANS | J. Iron steel Inst. 131
(1933) 225 |
| (28) | R. BIGOT | Thèses, Nancy 1962 et 1964 |
| (29) | L. RIMLINGER, A. PIANELLI et
R. FAIVRE | C.R. Ac. Sc. <u>260</u> (1965) 148 |
| | L. RIMLINGER | C.R. Ac. Sc. <u>260</u> (1965) 500 |
| (30) | M. GANTOIS | C.R. Ac. Sc. <u>257</u> (1963) 2104 |
| (31) | C. R. HOUSKA | J. Phys. Chem. Solids 24
(1963), 95. |

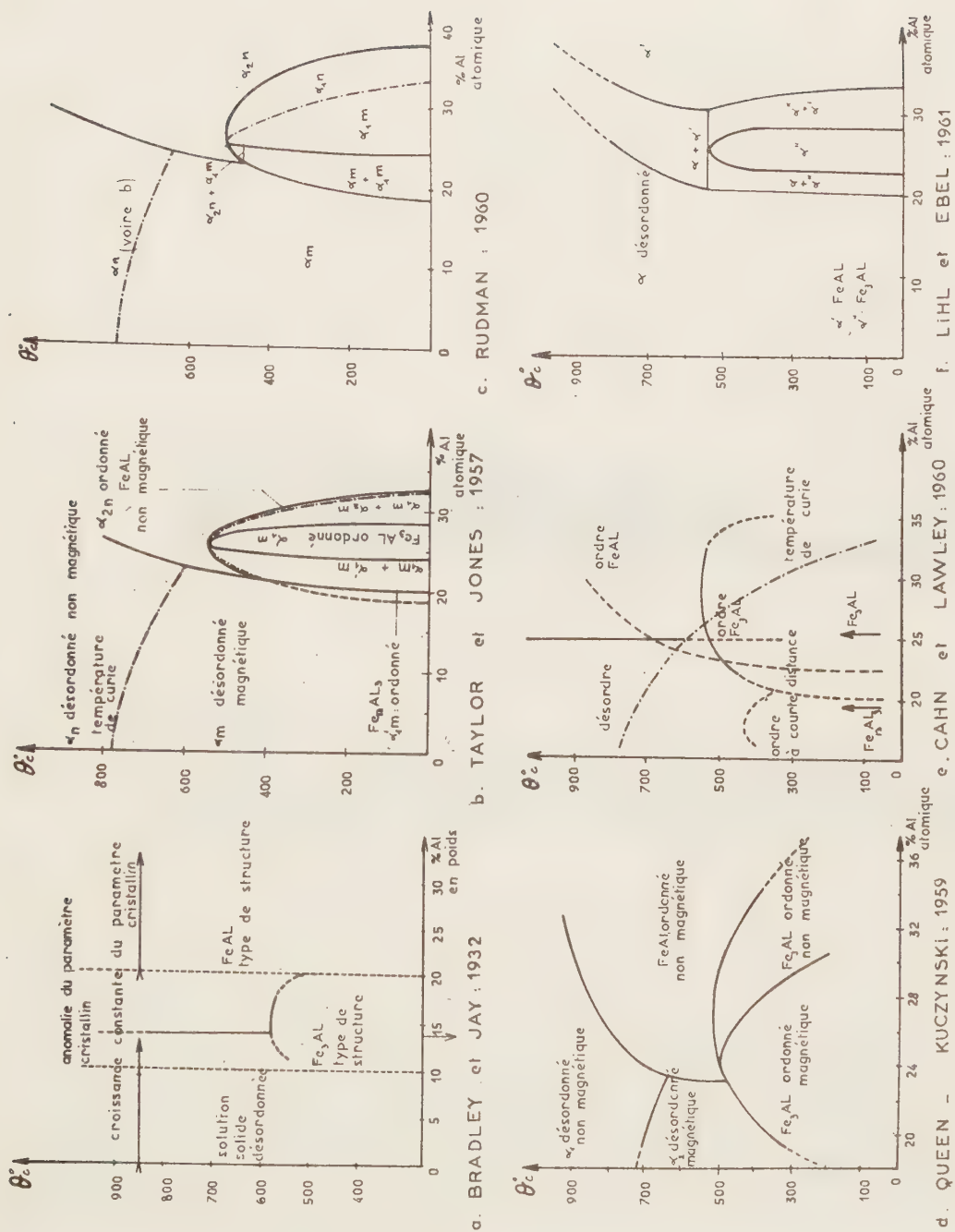


Figure 1

Diagrammes d'équilibre des alliages fer-aluminium, riches en fer, établis par différents auteurs :

(a) - Bradley et Jay - (b) - Taylor et Jones - (c) - Rudman
 (d) - Mc Queen et Kuczynski - (e) - Cahn et Lawley - (f) - Lihl et Ebel



Figure 2

Clichés de Debye-Scherrer obtenus sur un
alliage à 26,7 at. Al % pris a dans l'état écroui
b après recristallisation par recuit sous vide à 600°C.

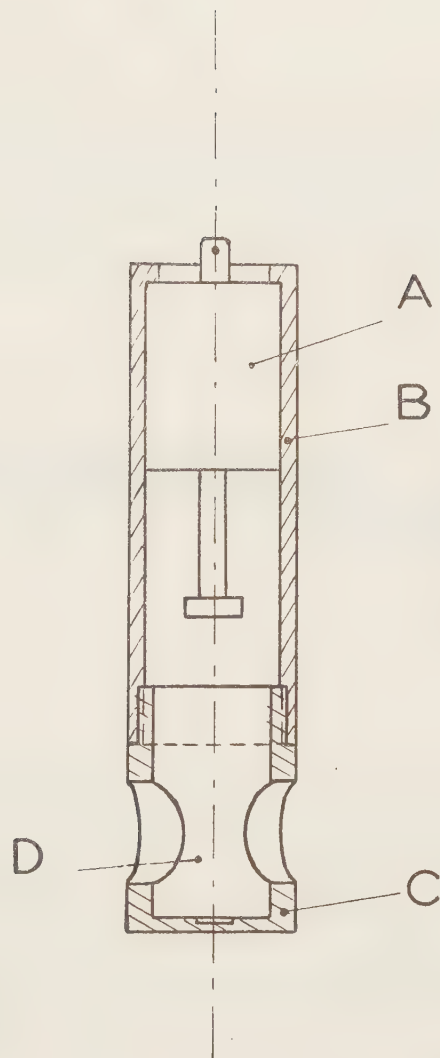


Figure 3

Dispositif assurant l'écrasement de l'ampoule, scellée sous vide, contenant la poudre immédiatement après son immersion dans le liquide de trempe.

A. - Masselotte brisant l'ampoule - B - Partie supérieure du corps - C - Partie inférieure du corps - D - Logement de l'ampoule.

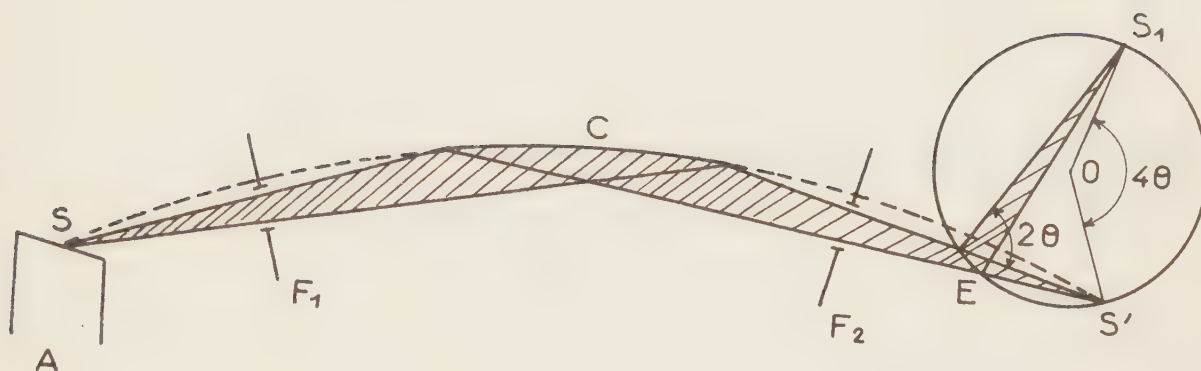


Figure 4

Principe de la chambre photographique de diffraction
du type Guinier-Seeman-Bohlin

A - anticathode
S - source ponctuelle de rayons X
 F_1 - fente limitant l'ouverture du
faisceau incident
C - lame cristalline courbe
 F_2 - fente éliminant les rayons
diffusés

E - échantillon
 S' - impact du faisceau
incident
 S_1 - impact du faisceau
diffracté
 θ - angle de réflexion
sélective

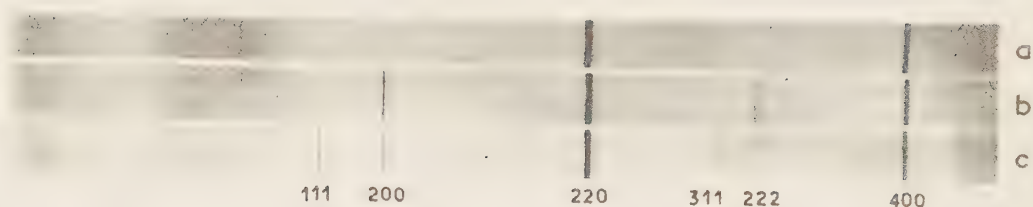


Figure 5

Clichés de Debye-Scherrer réalisés à partir des alliages présentant les structures a) désordonnée b) FeAl ordonnée - c) Fe₃Al ordonnée.

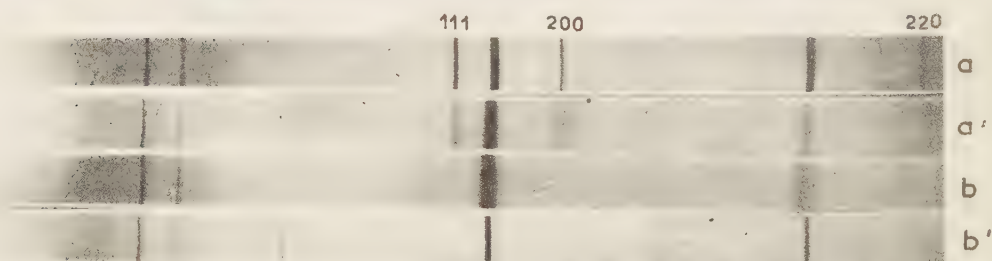


Figure 6

a - Cliché de Debye-Scherrer qui présente les raies intenses de diffraction du carbure double Fe₃AlC pour un alliage à 24,5 at. Al %

a' - ces mêmes raies sont encore visibles sur l'échantillon écroui.

b et b' - clichés de diffraction d'un alliage à 27,6 at. Al % à l'état écroui et recristallisé pratiquement sans raies supplémentaires.

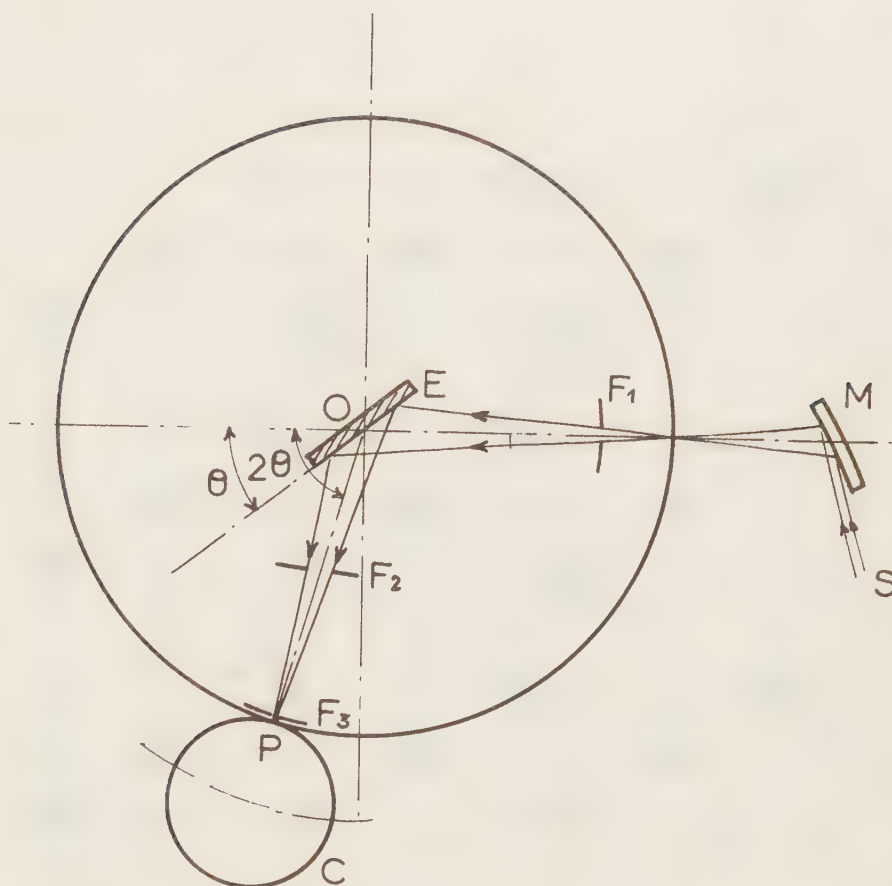


Figure 7

Schéma de montage du goniomètre de Berthold
à compteur :

- S - source de rayons X
- M - monochromateur
- F_1, F_2, F_3 fentes limitant les faisceaux incidents et diffractés
- E - échantillon
- O - axe de rotation de l'échantillon E
- P - point de focalisation du faisceau diffracté
- C - compteur
- θ - angle de Bragg

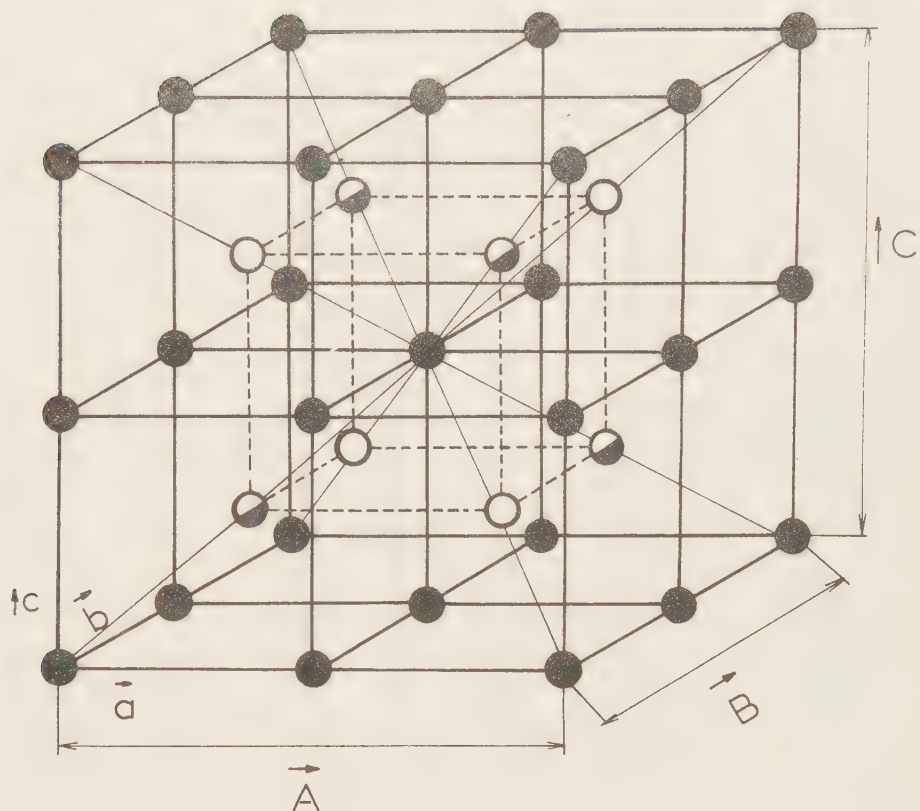


Figure 8

Positions relatives des sites α , β , γ
 dont les modes d'occupation définissent la structure
 désordonnée et les structures ordonnées Fe_3Al et FeAl .

● sites α , ◐ sites β , ○ sites γ

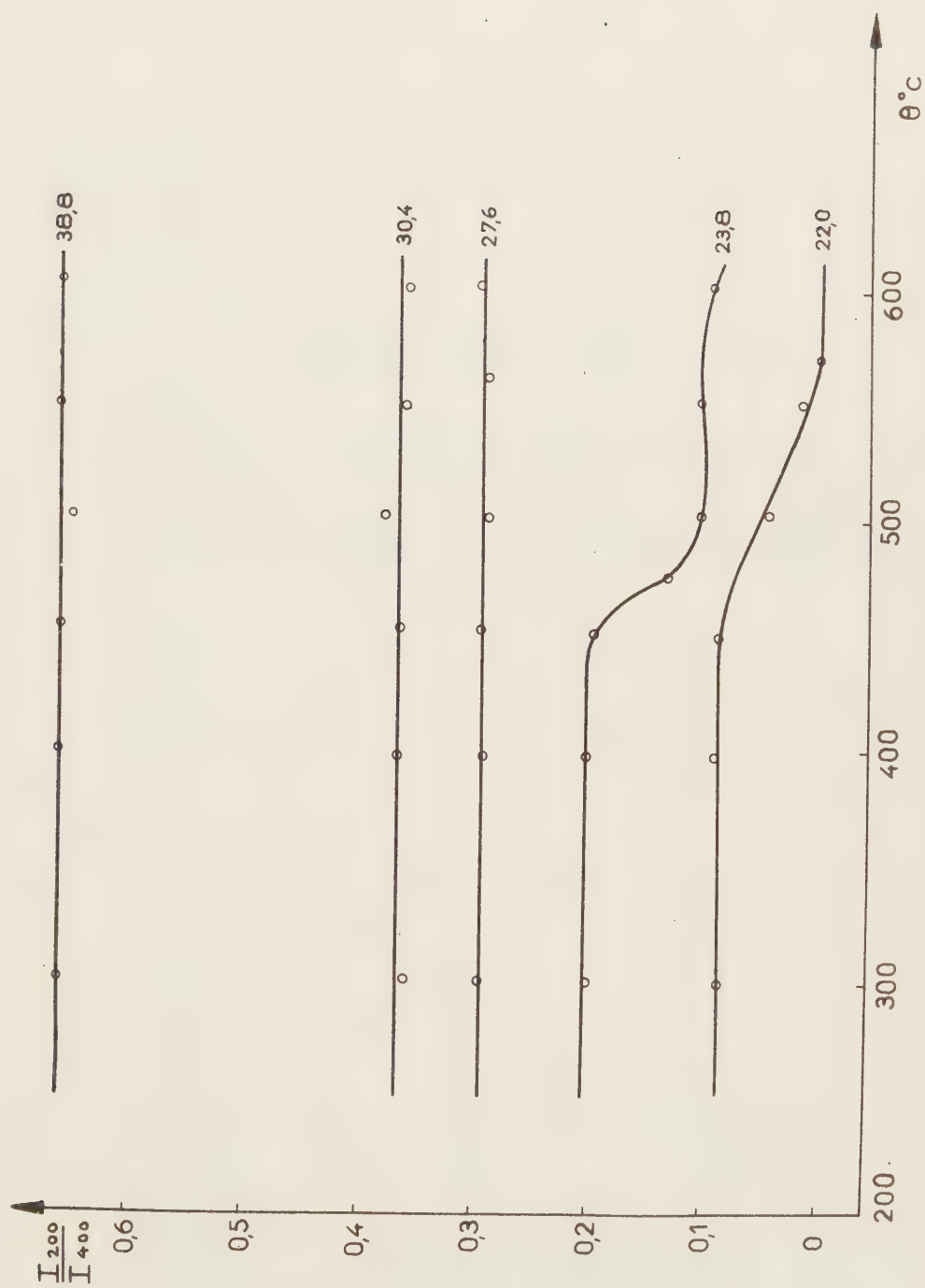


Figure 9
Valeurs du rapport I_{200}/I_{400} mesurées pour différentes températures de trempe, sur les alliages à 22,0 - 23,8 - 27,6 - 30,4 et 38,8 at. Al %.

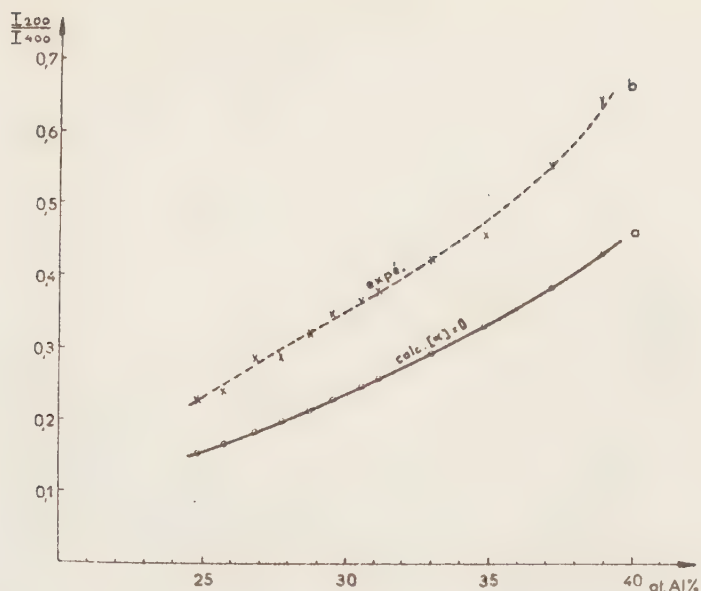


Figure 10

Courbes de variation du rapport I_{200}/I_{400} en fonction de la composition :

courbe (a) - obtenue par le calcul en prenant $[\alpha] = 0$

courbe (b) - tracée à partir des valeurs expérimentales.

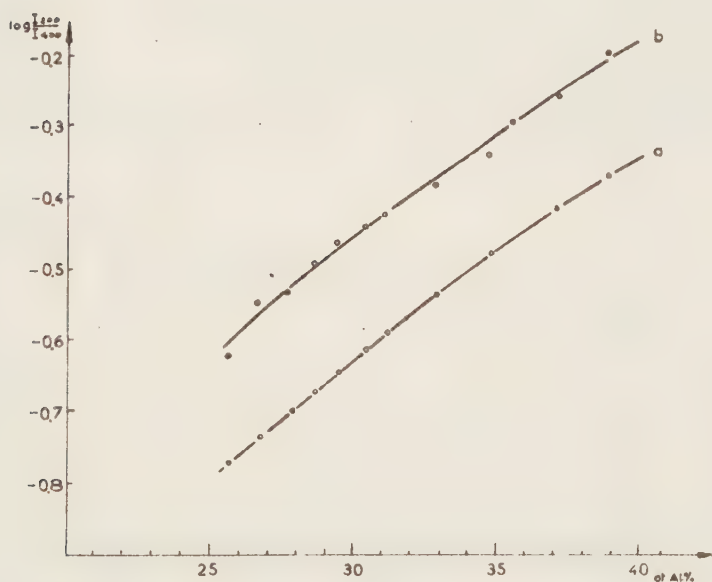


Figure 11

Courbes de variation de $\log I_{200}/I_{400}$ en fonction de la composition, déterminées à partir des valeurs de I_{200}/I_{400} calculées avec $[\alpha] = 0$ (a) et à partir des valeurs de I_{200}/I_{400} mesurées expérimentalement (b).

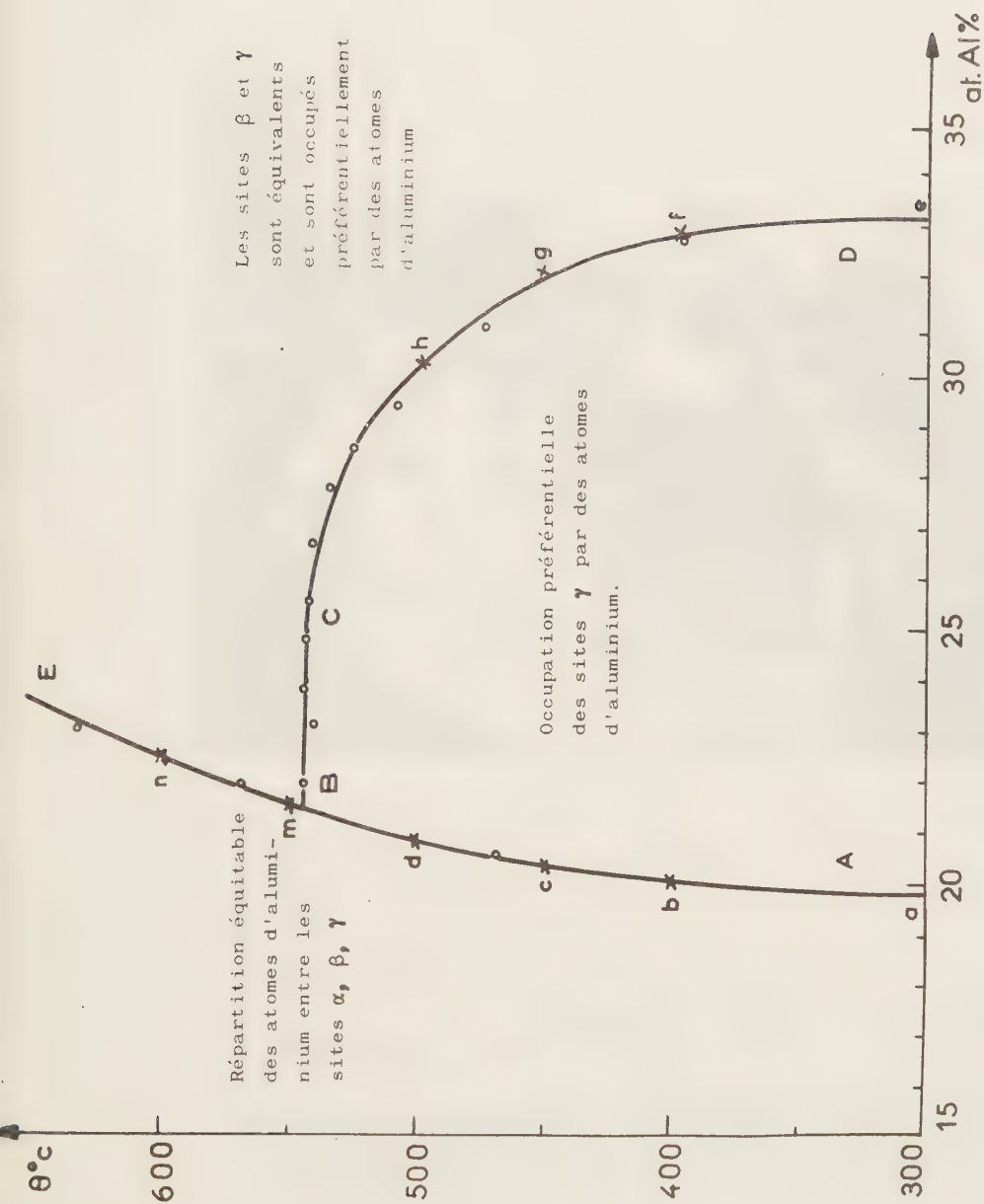


Figure 12

Lignes de transformation du diagramme fer-aluminium déterminées à partir de l'examen des clichés de Debye-Scherrer effectués sur des échantillons trempés.

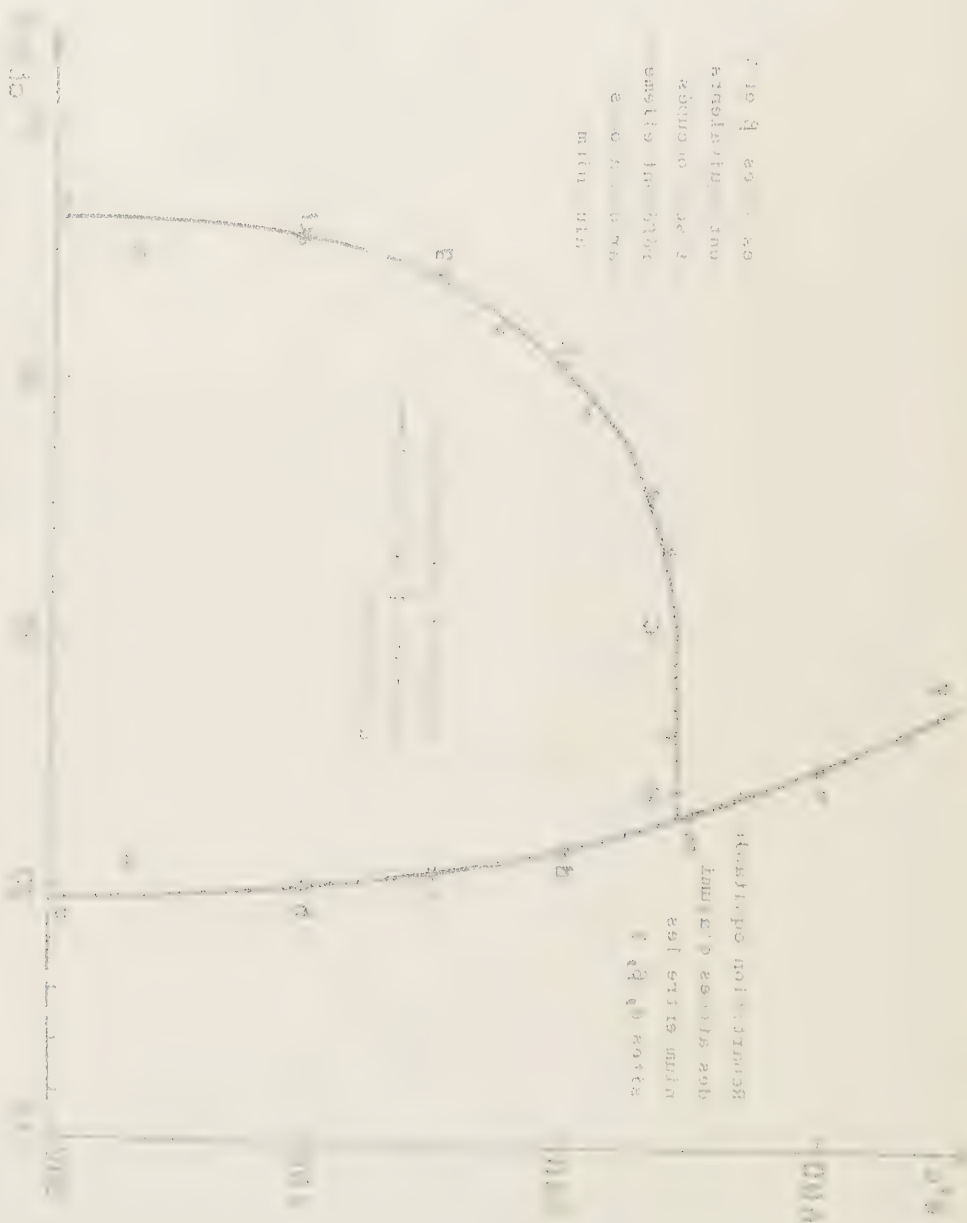
AB représente l'apparition des raies (111) (311)...(222)(200)...

BE l'apparition des raies (200) (222)...

BC et CD l'apparition des raies (111) (311)...

555 (555)

Figure 1



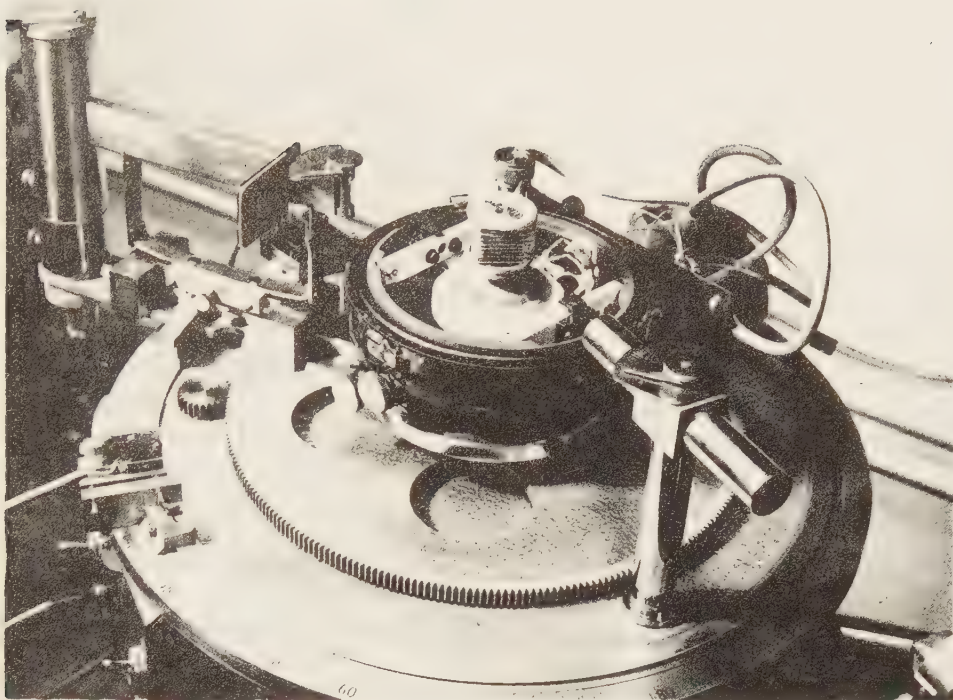


Figure 13

Chambre "RIGAKU" de diffraction
des rayons X à haute température.

La chambre est montée sur la
platine du goniomètre de Berthold. L'échantillon
irradié se trouve au centre, entouré par l'élément
chauffant et en contact étroit avec le couple ther-
moélectrique.

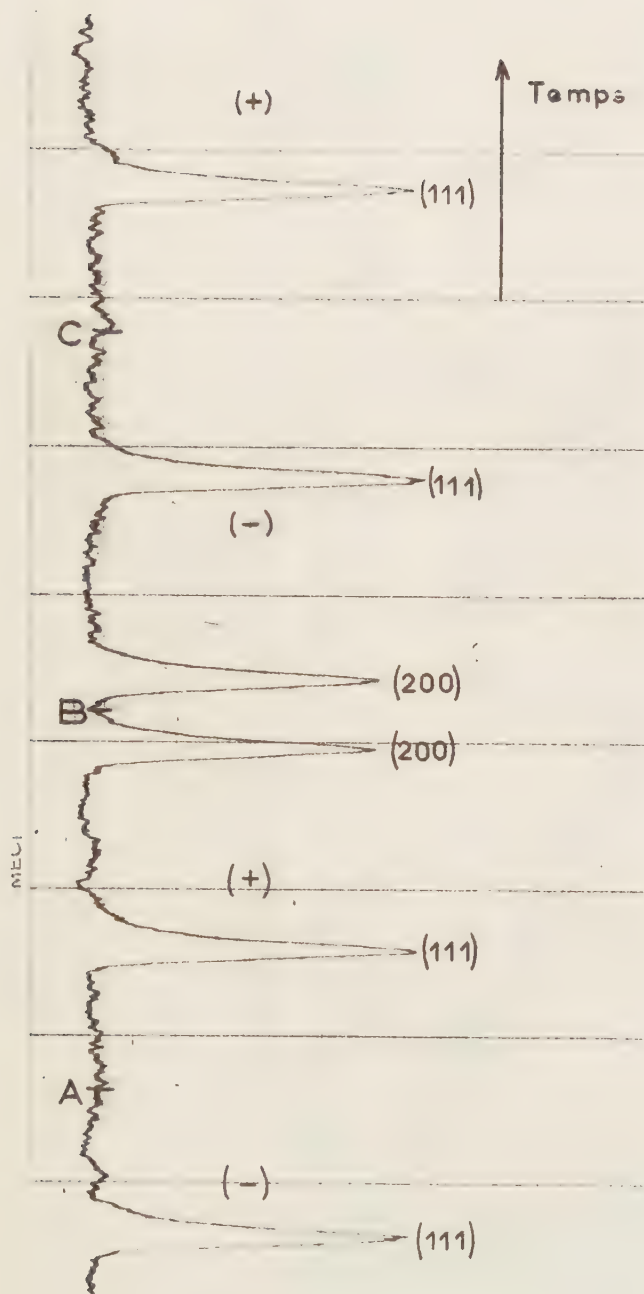


Figure 14 - Enregistrement au goniomètre de Berthold des raies de surstructure (111) et (200) obtenues à l'aide de la chambre de diffraction à haute température, sur un alliage à 25,6 at Al % et à la température de 400°C

Le compteur balaye alternativement le domaine 15°-18° dans le sens des angles croissants :

période AB (+)

et dans le sens des angles décroissants : période BC (-)

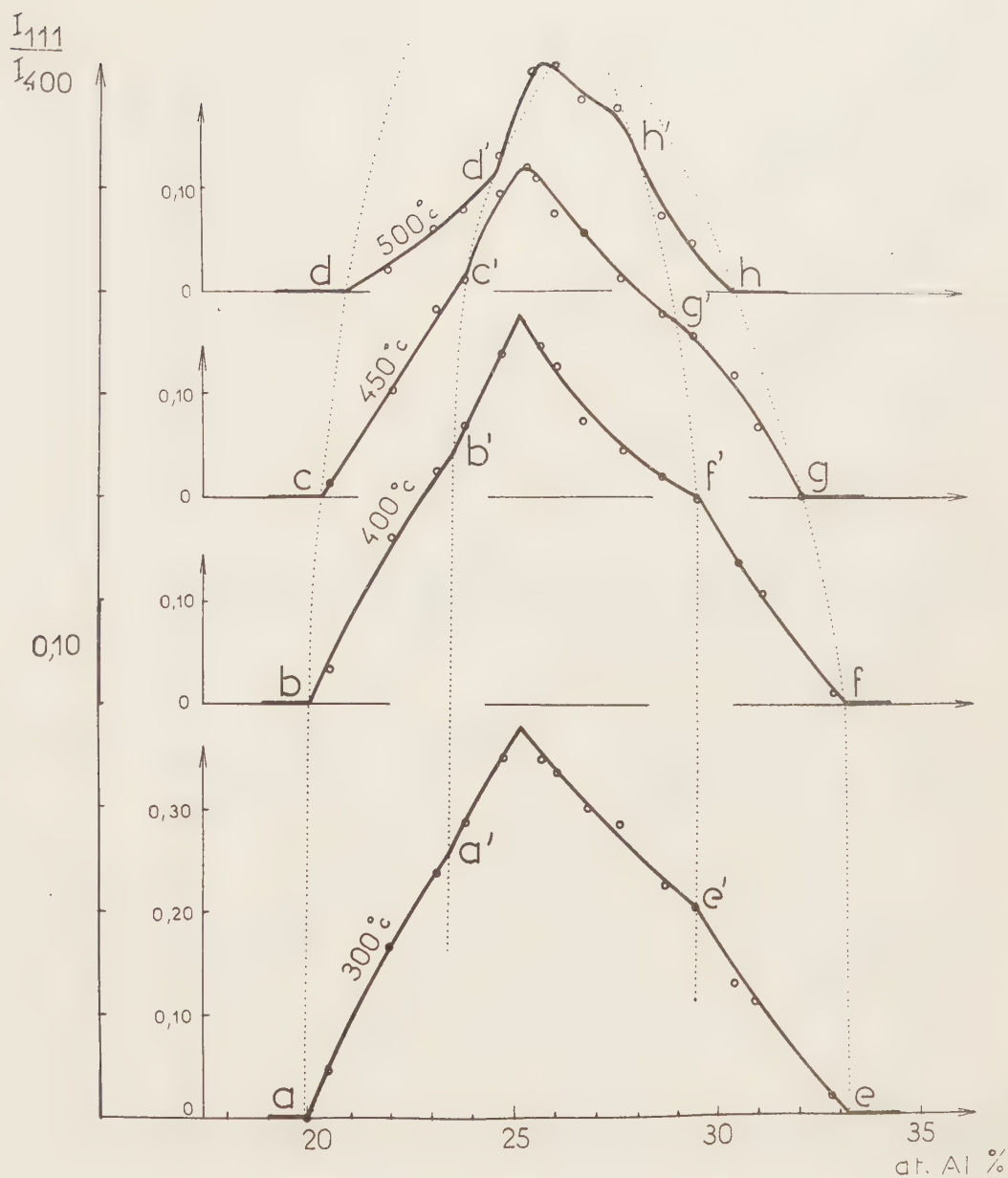


Figure 15

Courbes isothermes de variation du rapport d'intensité $\frac{I_{111}}{I_{400}}$ en fonction de la composition, pour les températures de 300°C, 400°C, 450°C et 500°C.

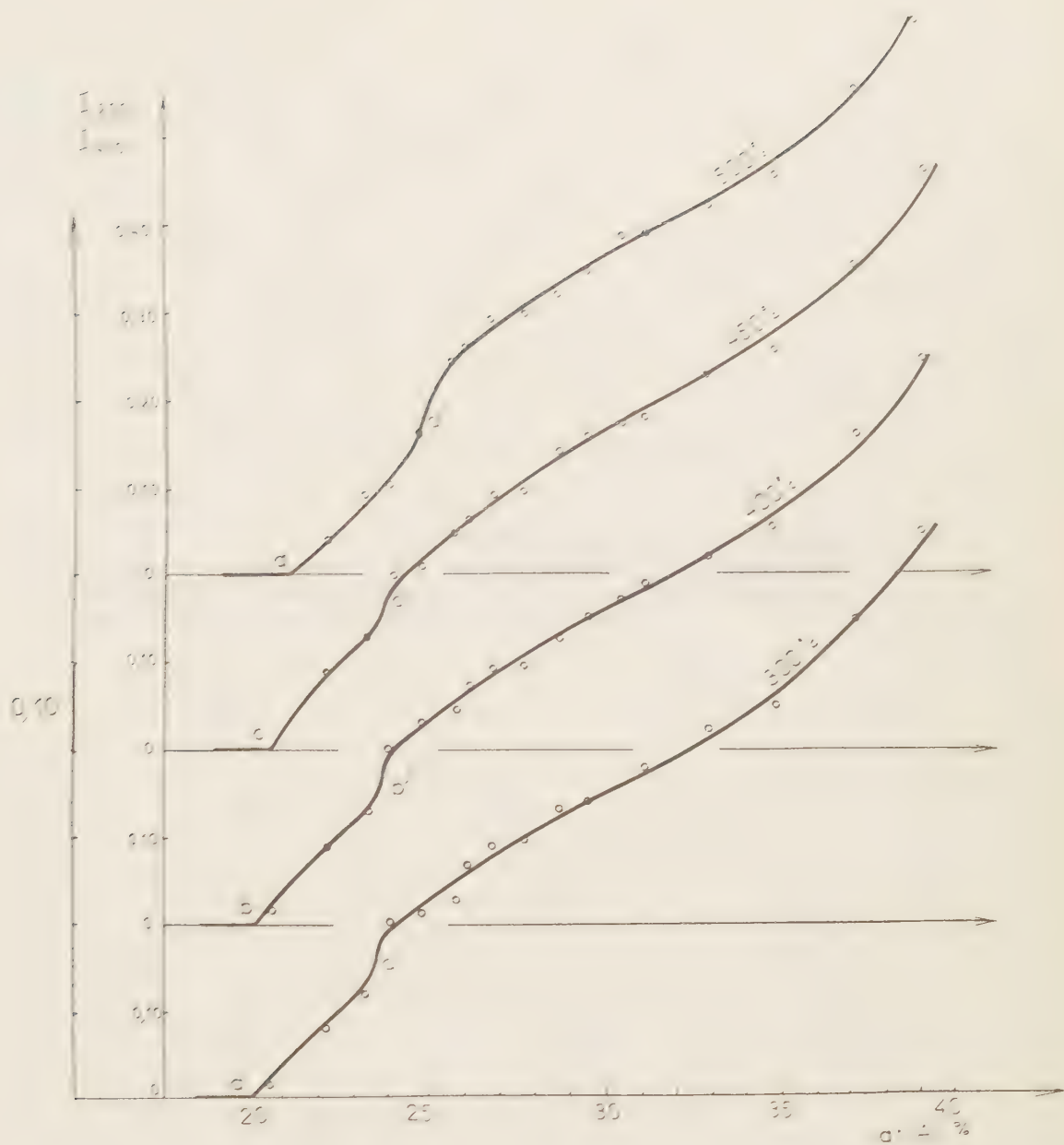


Figure 16

Courbes isothermes de variation
du rapport d'intensité I_{200}/I_{400} en fonction de la
composition, pour les températures de
300°C, 400°C, 450°C et 500°C.

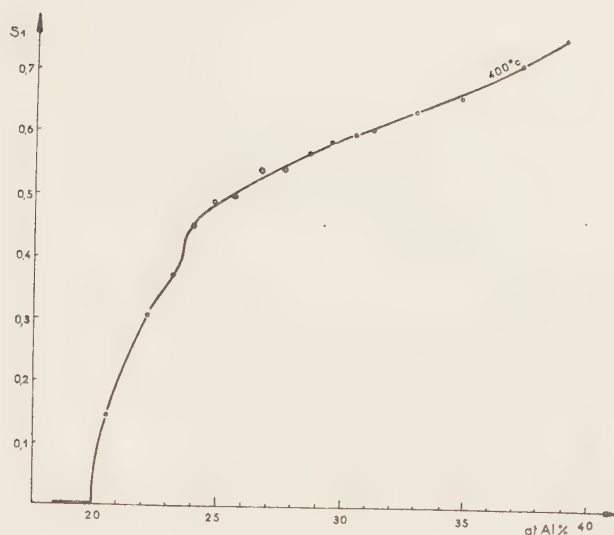


Figure 17

Courbe de variation du paramètre d'ordre S_1 en fonction de la composition pour les alliages S_1 trempés depuis 400°C, en considérant le cas d'une transformation monophasée.

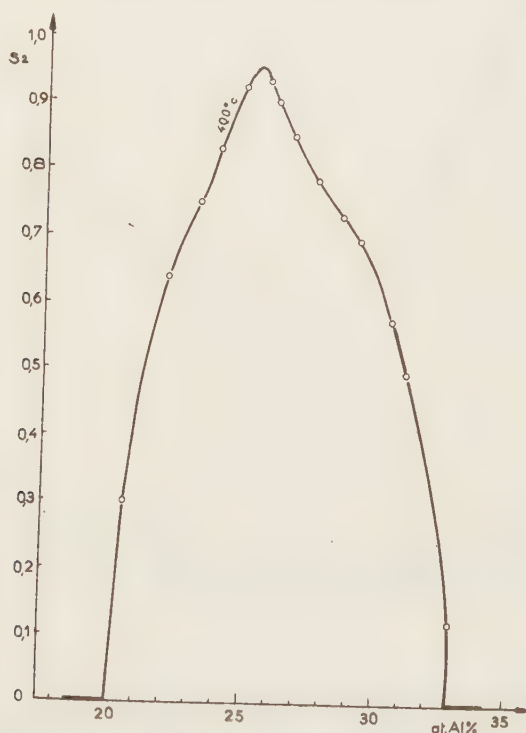


Figure 18

Courbe de variation du paramètre d'ordre S_2 en fonction de la composition pour les alliages S_2 trempés depuis 400°C, en considérant le cas d'une transformation monophasée.

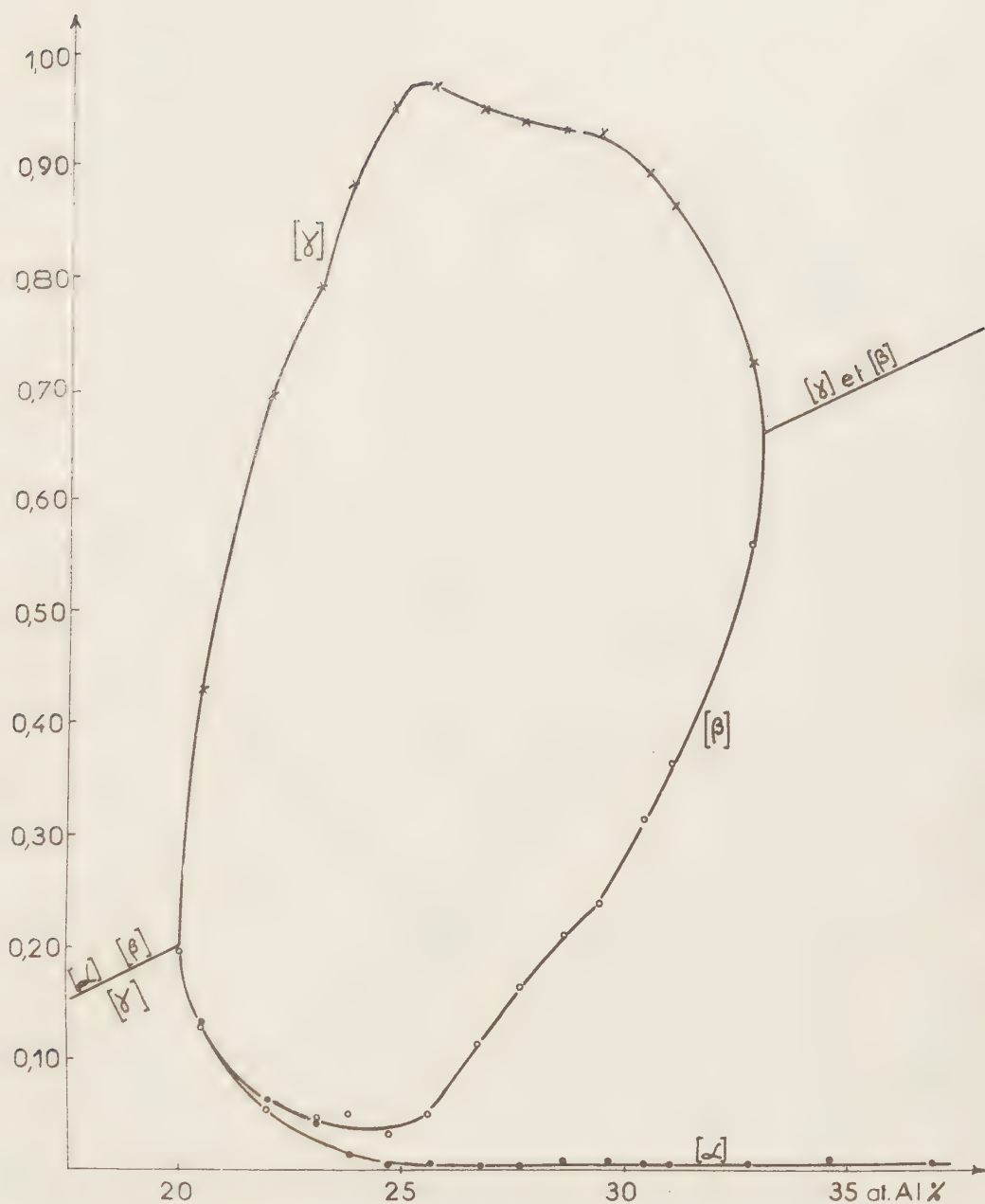


Figure 19

Variations des paramètres $[\alpha]$, $[\beta]$, $[\gamma]$
d'occupation des sites en fonction de la composition,
pour des alliages trempés depuis 400°C et dans l'hypothèse de transformations monophasées.

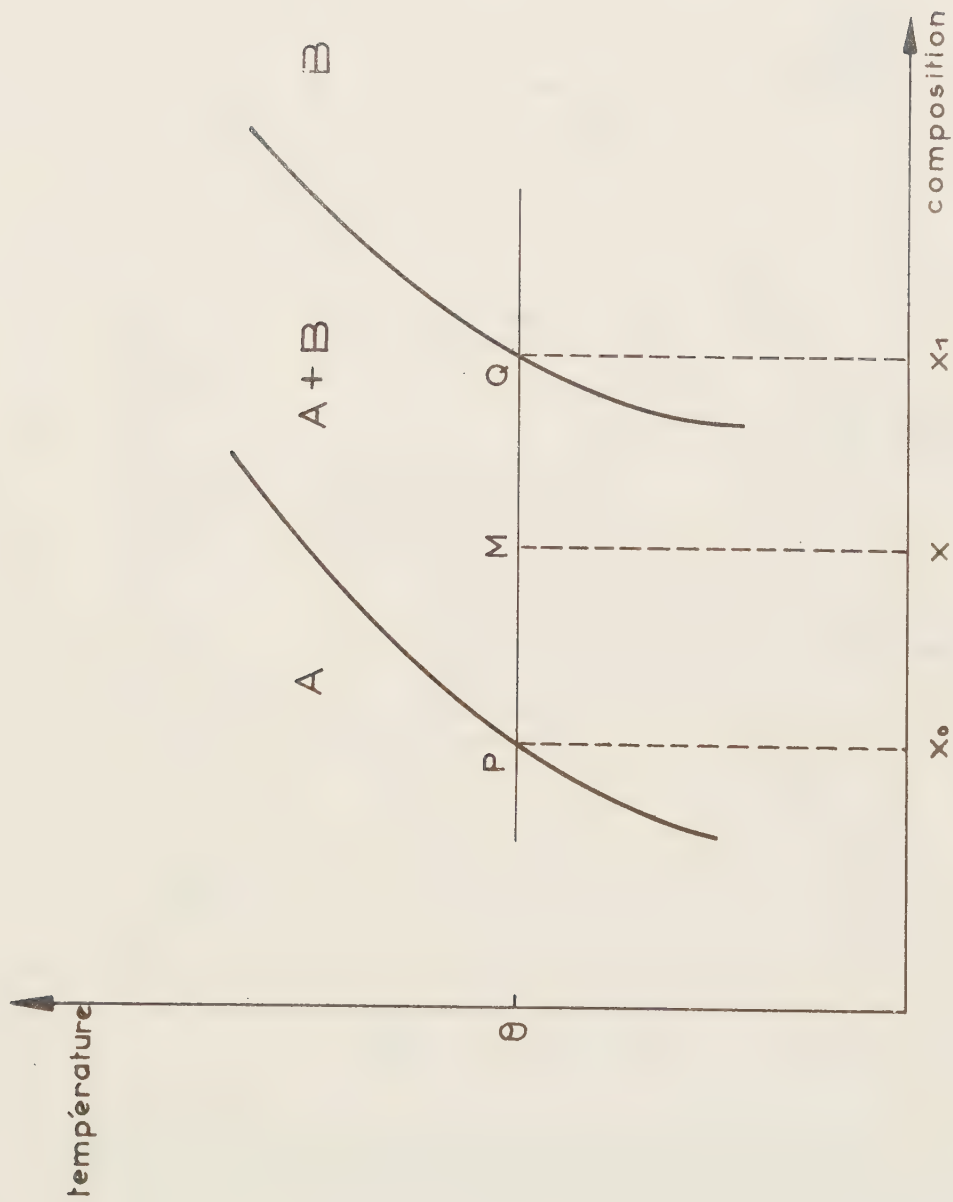


Figure 20

Diagramme composition-température pour des alliages binaires présentant un mélange de deux phases A et B. M est un point représentatif d'un alliage biphasé, P et Q les intersections de l'horizontale de température avec les limites de phases.

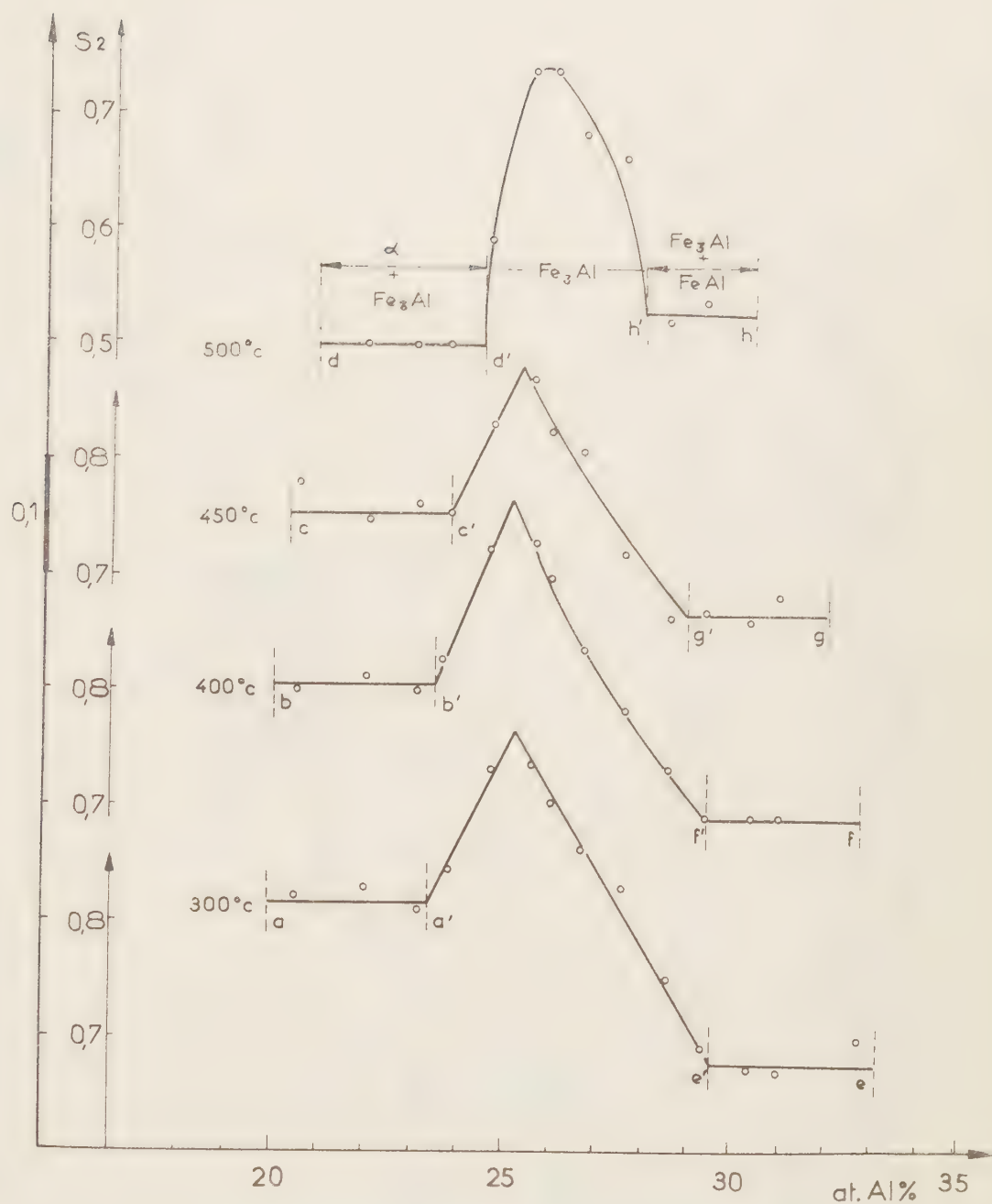


Figure 21

Variations isothermes du degré d'ordre S_2 en fonction de la composition dans le domaine monophasé Fe_3Al et dans les domaines de mélange $\alpha + \text{Fe}_3\text{Al}$ et $\text{Fe}_3\text{Al} + \text{FeAl}$.

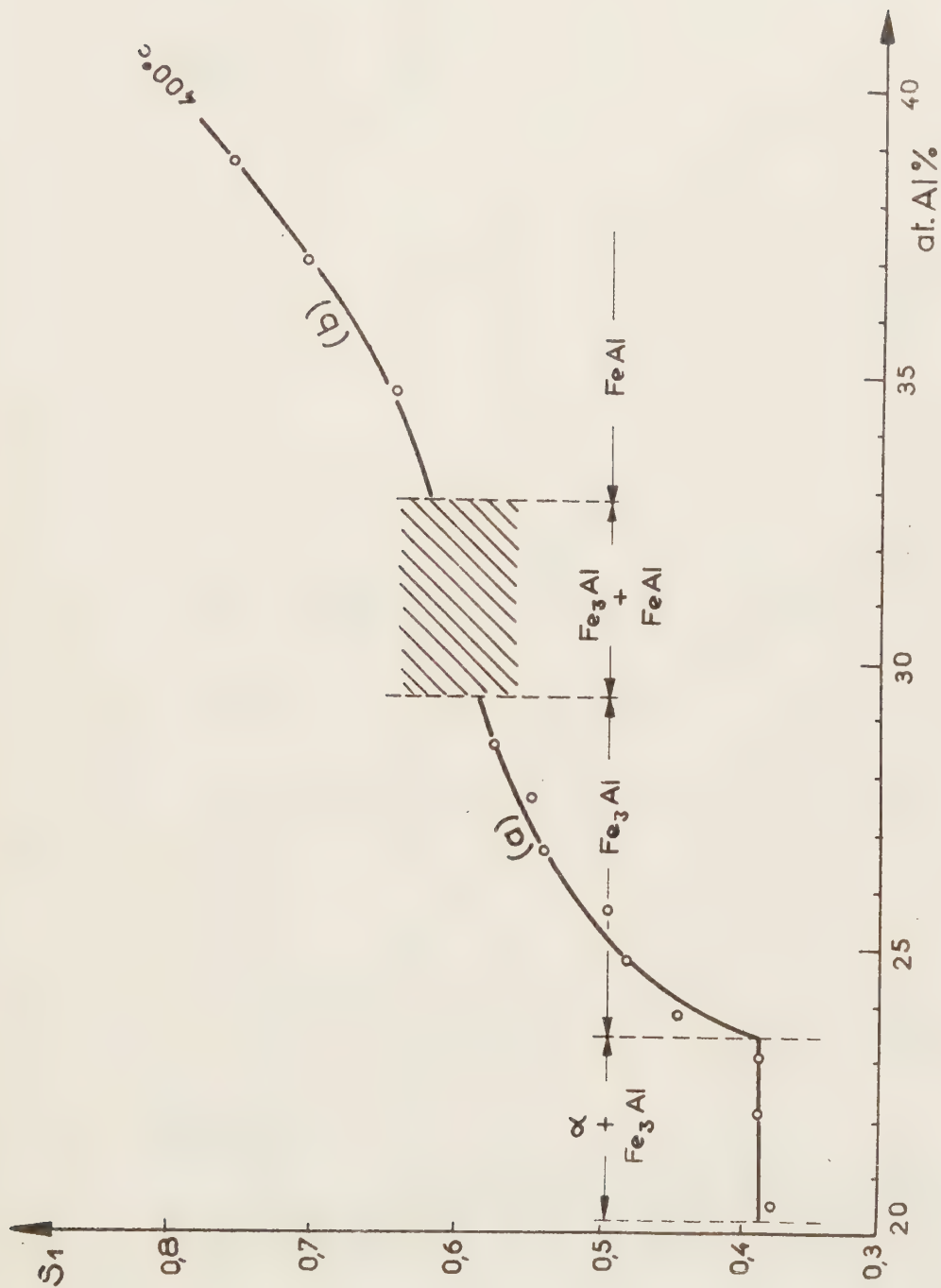


Figure 22

Courbes de variations du degré d'ordre S_1 en fonction de la composition pour des alliages trempés depuis 400°C, dans les domaines $\alpha + Fe_3Al$, Fe_3Al (courbe a) et $FeAl$ (courbe b). La partie hachurée correspond au domaine $Fe_3Al + FeAl$.

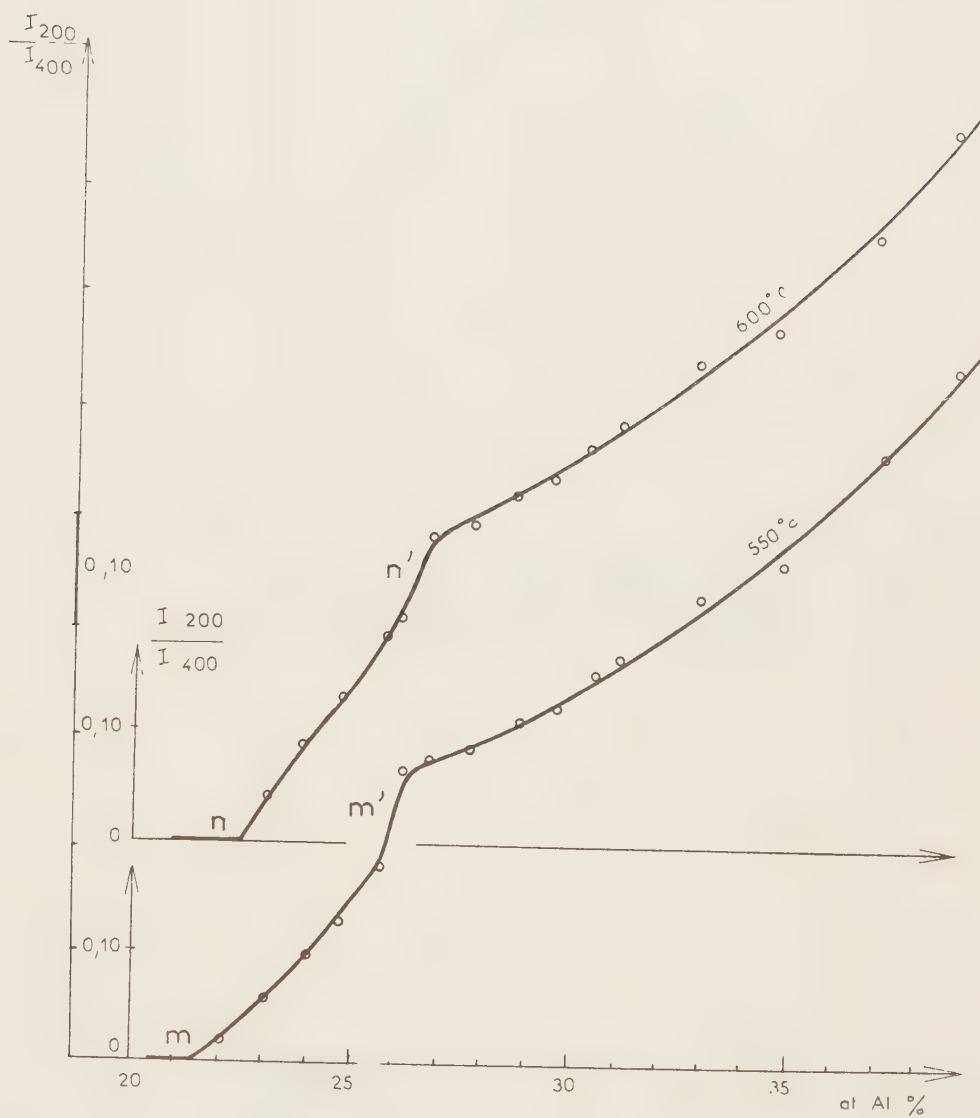


Figure 23

Courbes isothermes de variations du rapport d'intensité $\frac{I_{200}}{I_{400}}$ en fonction de la composition pour les températures de 550°C et 600°C.

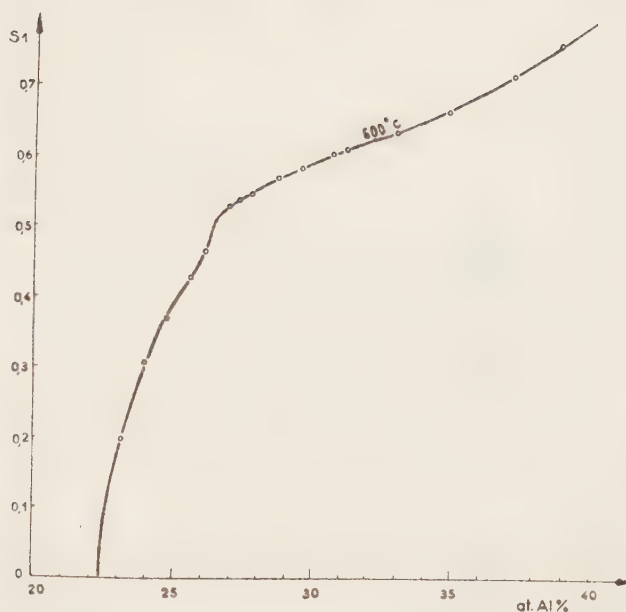


Figure 24

Variations du paramètre d'ordre S_1 en fonction de la composition pour les alliages trempés depuis 600°C et dans l'hypothèse d'une transformation monophasée.

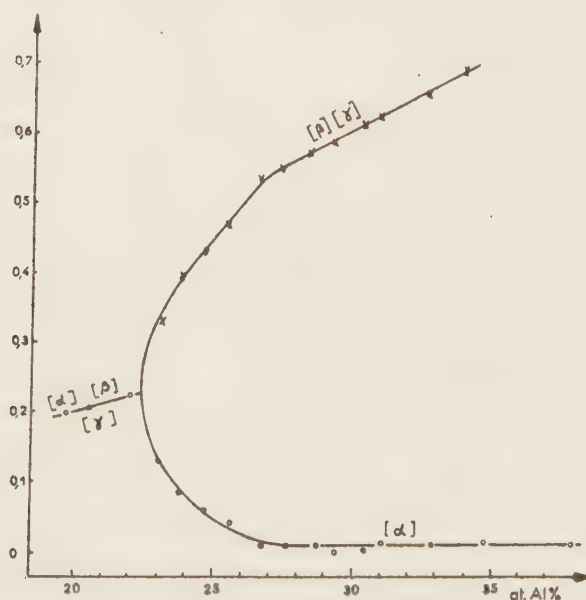


Figure 25

Variations des paramètres $[\alpha]$, $[\beta]$, $[\gamma]$ d'occupation des sites en fonction de la composition, pour des alliages trempés depuis 600°C et en considérant un processus de transformation monophasée.

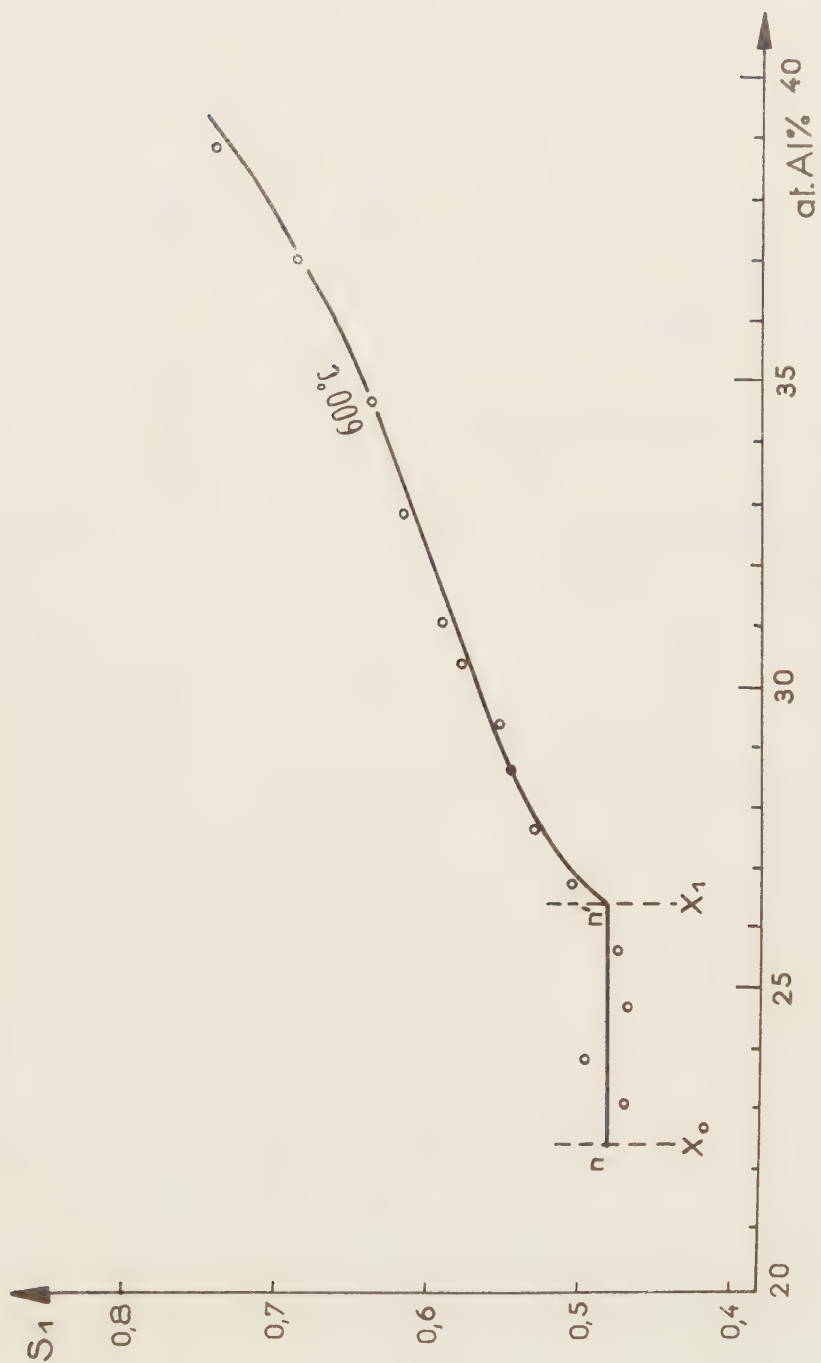


Figure 26

Courbe de variation du degré d'ordre S_1 en fonction de la composition pour les alliages trempés depuis 600°C dans les domaines $\alpha + \text{FeAl}$ et FeAl .

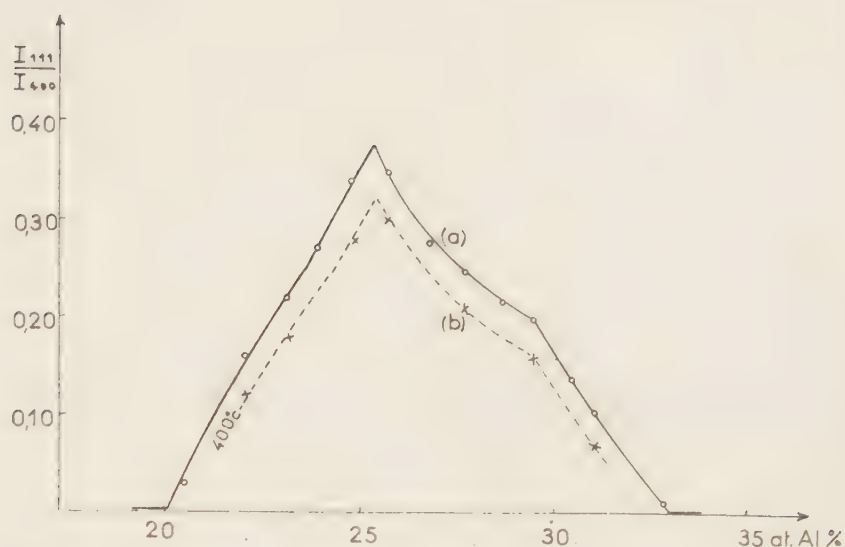


Figure 27

Valeurs du rapport I_{111}/I_{400} obtenues pour différents alliages trempés depuis 400°C :

- a) Courbe continue : alliages sous forme de poudres.
- b) courbe discontinue : alliages sous forme de plaquettes frittées

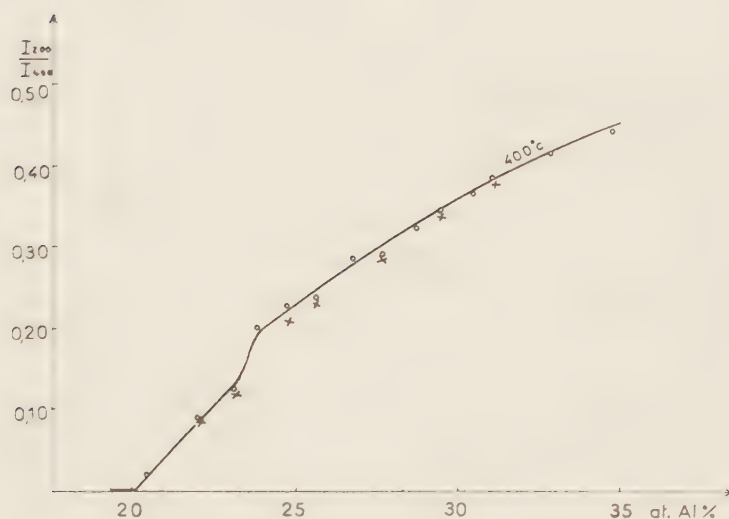


Figure 28

Valeurs du rapport I_{200}/I_{400} obtenues pour différents alliages trempés depuis 400°C :

- o : valeurs correspondantes aux mesures effectuées sur des alliages en poudres.
- x : valeurs correspondantes aux mesures effectuées sur des alliages frittés.

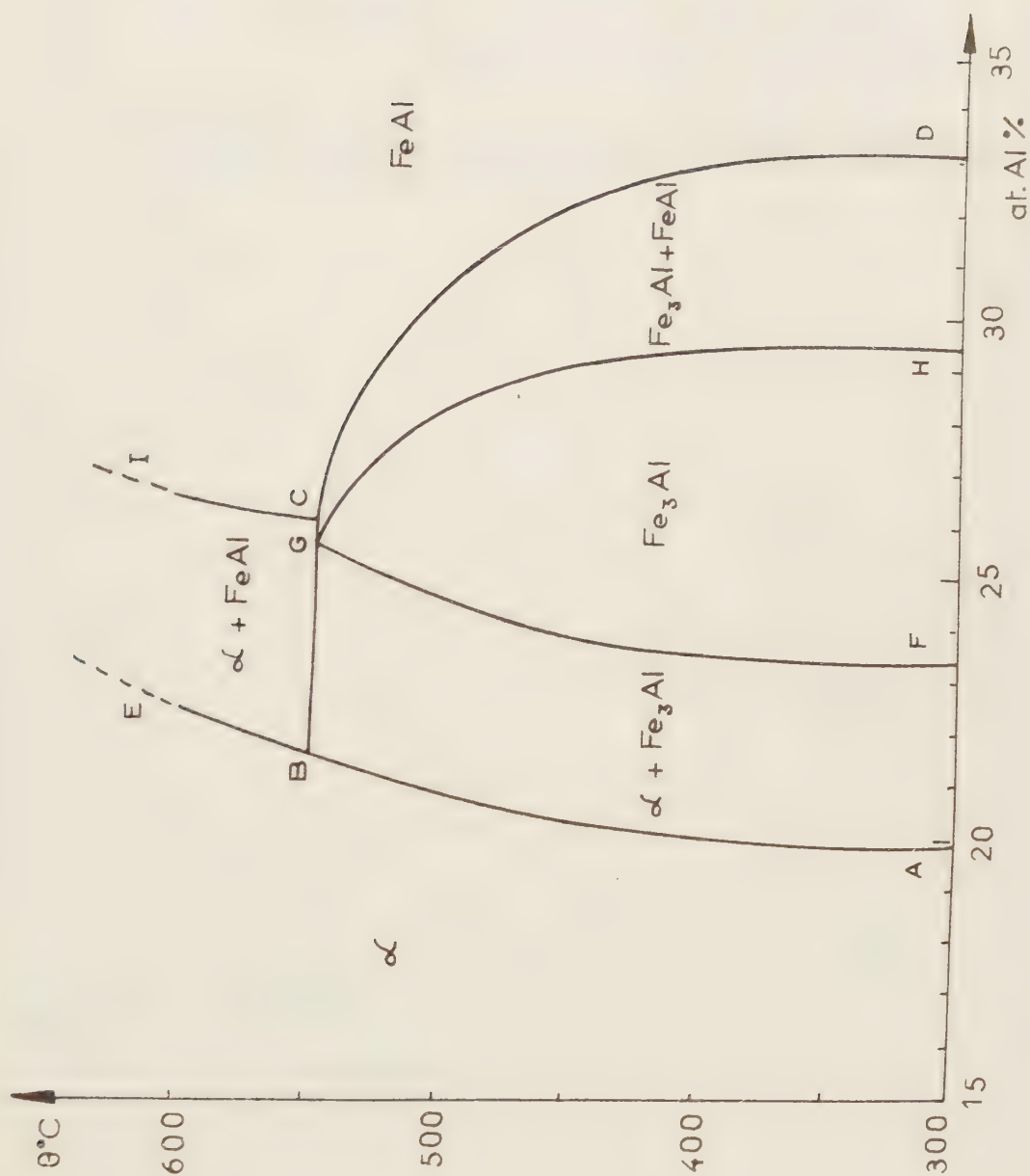


Figure 29

Diagramme d'équilibre de l'alliage binaire fer-aluminium dans le domaine des faibles teneurs en aluminium. Ce diagramme est du type péritectique et présente des domaines de phases uniques α , Fe_3Al , FeAl et des domaines de mélange $\alpha + \text{Fe}_3\text{Al}$, $\text{Fe}_3\text{Al} + \text{FeAl}$, $\alpha + \text{FeAl}$.

DEUIEME THESE

Proposition donnée par la Faculté :

PRINCIPES ET APPLICATIONS DE LA FLUORESCENCE DES RAYONS X

Vu et approuvé

Nancy, le mars 1965

Le Doyen de la Faculté des
Sciences

Vu

J. AUBRY

et permis d'imprimer

Nancy, le mars 1965

Le Recteur de l'Académie
Président du Conseil de l'Université

P. IMBS

CHIMIE INORGANIQUE

Propositions données par la Faculté :

EXERCICES ET APPLICATIONS DE LA FLUORESCENCE DES RAYONS X

Vu et approuvé

Nancy, le mars 1955

Le Doyen de la Faculté des
Sciences

J. AUBRY

Vu

et permis d'imprimer
Nancy, le mars 1955

Le Recteur de l'Académie
Président du Conseil de l'Université

